

Herstellung von Hydroxymethylfurfural aus Kohlenhydraten

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Ramona Saliger
aus Zossen

1. Referent: Professor Dr. Klaus-Dieter Vorlop

2. Referent: Professor Dr. Adrian Schumpe

eingereicht am: 31.10.2012

mündliche Prüfung (Disputation) am: 01.02.2013

Druckjahr 2013

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

Ramona Saliger, Ulf Prüße, Klaus-Dieter Vorlop, *Increasing the selectivity of formation of HMF in aqueous solution using in situ adsorption method*, Poster, 15th International Congress on Catalysis, München 2012.

Ramona Saliger, Ulf Prüße, Klaus-Dieter Vorlop, *Erhöhung der Bildungsselektivität von HMF in wässrigen Systemen durch in situ Adsorption*, Poster, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2012.

Ramona Saliger, Ulf Prüße, Klaus-Dieter Vorlop, *Dehydratisierung von Fructose zu HMF in Sulfolan*, Poster, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar 2011.

Alle Hindernisse und Schwierigkeiten sind Stufen,
auf denen wir in die Höhe steigen.

Friedrich Nietzsche

1	EINLEITUNG	11
2	AUFGABENSTELLUNG	13
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	15
3.1	Katalyse	15
3.2	Nachwachsende Rohstoffe als Rohstoffe für die chemische Industrie.....	15
3.2.1	Umwandlung von Kohlenhydraten zu Grundchemikalien	17
3.2.2	Katalysatoren für die Dehydratisierung.....	19
3.3	5-Hydroxymethylfurfural	20
3.3.1	Herstellung von HMF im historischen Überblick	22
3.3.2	Folgechemie von HMF	24
3.3.3	Trennverfahren	26
3.3.3.1	Adsorption	28
3.4	Sulfolan.....	36
3.4.1	Lösungsmittleigenschaften	37
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	40
4.1	Eingesetzte Lösungsmittel für die Reaktionen.....	40
4.2	Vergleichsversuche mit Sulfolan und DMSO	40
4.2.1	Dehydratisierung von Fructose.....	41
4.2.1.1	Test der Katalysatorsäure.....	41
4.2.1.2	Untersuchung der Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan/Wasser	42
4.2.1.3	Untersuchung des Einflusses der Wassermenge auf die HMF-Ausbeute.....	42
4.2.1.4	Untersuchung des Einflusses der Fructose-Menge	43
4.2.2	HMF-Herstellung aus Difructoseanhydrid (DFA III).....	43
4.2.3	Dehydratisierung von Glucose.....	44
4.2.4	HMF-Herstellung aus Saccharose	44
4.2.5	Abtrennung von HMF durch Adsorption	44
4.3	Versuche mit DMSO als Lösungsmittel.....	45
4.3.1	HMF-Herstellung aus Saccharose	45
4.3.1.1	Einfluss der Saccharose-Konzentration	45
4.3.1.2	Fed-Batch-Experiment.....	46
4.3.1.3	Einfluss der Säurekonzentration.....	47
4.4	In-situ-Adsorption von HMF in Wasser als Lösungsmittel	47
4.4.1	HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser.....	47
4.4.1.1	Einfluss der Temperatur	47
4.4.1.2	Einfluss der Saccharose-Konzentration	48
4.4.1.3	Einfluss der Säurekonzentration.....	48
4.4.2	Screening nach Adsorptionsmitteln.....	49
4.4.3	Einfluss von Reaktionsparametern bei der Adsorption	50
4.4.3.1	Einfluss des pH-Wertes.....	50
4.4.3.2	Einfluss der Temperatur	51
4.4.3.3	Einfluss der HMF-Konzentration.....	51
4.4.4	Adsorption von NebenkompONENTEN	51
4.4.4.1	Adsorption von Ameisensäure/Lävulinsäure.....	51

INHALTSVERZEICHNIS

4.4.4.2	Adsorption von HMF/Lävulinsäure	52
4.4.4.3	Adsorption von Fructose, Glucose und Fructose/HMF, Glucose/HMF	52
4.4.5	Desorption von HMF	53
4.4.5.1	HMF-Stabilität unter alkalischen Bedingungen	53
4.4.5.2	Wässrig-alkalische Lösungsmittel	54
4.4.5.3	Organische Lösungsmittel	55
4.4.6	Langzeitverhalten	56
4.4.7	Prozessführung	57
4.4.7.1	Batch-Betrieb	57
4.4.7.2	quasi-kontinuierlicher Betrieb	58
4.5	Analytik	60
4.6	Auswertung	61
4.6.1	Berechnung von Selektivität, Umsatz und Ausbeute	61
4.6.2	Kinetik (Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie)	63
4.6.3	Berechnung des Separationsfaktors	64
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	66
5.1	Sulfolan vs. DMSO in der Herstellung von HMF aus Fructose und Saccharose	66
5.1.1	Untersuchung anorganischer Katalysatorsäuren	67
5.1.2	Einfluss der Reaktionstemperatur	69
5.1.2.1	Vergleichsexperiment mit DMSO	72
5.1.3	Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen	76
5.1.3.1	Vergleichsexperiment mit DMSO	78
5.1.4	Einfluss des Wassergehaltes	80
5.1.4.1	Vergleichsexperiment mit DMSO	82
5.1.5	HMF-Herstellung aus DFA III in Sulfolan und in DMSO	85
5.1.6	Einfluss der Fructose-Konzentration	87
5.1.6.1	Vergleichsexperiment mit DMSO	90
5.1.7	Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie	92
5.1.7.1	Vergleichsexperiment mit DMSO	95
5.1.8	Saccharose als kostengünstige Fructosequelle	98
5.1.8.1	Verhalten von Glucose unter den Dehydratisierungsbedingungen	98
5.1.8.2	HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan/Wasser	99
5.1.8.3	HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO/Wasser	101
5.1.9	Abtrennung von HMF aus Sulfolan und DMSO mit Aktivkohle	102
5.1.10	Zusammenfassung	106
5.2	HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO	107
5.2.1	Einfluss der Saccharose-Konzentration	107
5.2.2	Fed-Batch-Methode	108
5.2.3	Einfluss der Säurekonzentration	111
5.2.4	Zusammenfassung	113
5.3	In-situ-Adsorption von HMF in Wasser	114
5.3.1	HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser	115
5.3.1.1	Einfluss der Temperatur	115
5.3.1.2	Einfluss der Saccharose-Konzentration	120
5.3.1.3	Einfluss der Säurekonzentration	122
5.3.1.4	Aktivitätsvergleich mit Sulfolan und DMSO	123
5.3.2	Screening nach Adsorptionsmitteln	125

INHALTSVERZEICHNIS

5.3.3	Variation von Reaktionsbedingungen bei der Adsorption von HMF	128
5.3.3.1	Einfluss des pH-Wertes	128
5.3.3.2	Einfluss der Temperatur	128
5.3.3.3	Konkurrenzadsorption zwischen HMF und Lävulinsäure	130
5.3.3.4	Einfluss der HMF-Konzentration	132
5.3.3.5	Adsorption von Fructose und Glucose	134
5.3.4	Desorption von HMF	137
5.3.4.1	Desorption durch pH-Wert-Verschiebung	137
5.3.4.2	Desorption durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln	139
5.3.4.3	Einfluss der verwendeten Aceton-Menge bei der Desorption	141
5.3.4.4	Langzeitversuch der Adsorption/Desorption	143
5.3.4.5	Reproduzierbarkeit der HMF-Adsorption	144
5.3.5	Batch-Betriebsweise der In-situ-Adsorption	144
5.3.6	quasi-kontinuierliche Betriebsweise der In-situ-Adsorption	147
5.3.7	Zusammenfassung	148
6	ZUSAMMENFASSUNG	150
7	AUSBLICK	155
8	LITERATURVERZEICHNIS	158
9	ANHANG	169
9.1	Abkürzungsverzeichnis	169
9.2	Chemikalien	171
9.3	Geräte	172
9.4	Danksagung	173
9.5	Lebenslauf	174

1 EINLEITUNG

Nach dem Konzept der grünen Chemie (*Green Chemistry*) sollen chemische Produkte und Prozesse auf eine ökologisch unbedenkliche Weise entwickelt werden [1]. Das Ziel ist es, nachhaltige Technologien zu entwickeln, die den Bedürfnissen der gegenwärtigen Generation gerecht werden, ohne die Möglichkeiten zu beeinträchtigen, dass zukünftige Generationen ihren Bedürfnissen gerecht werden können.

Die bevorzugte Verwendung von erneuerbaren Rohstoffen stellt eines der Prinzipien des Konzeptes der grünen Chemie dar und soll dazu führen, den Einsatz begrenzter fossiler Rohstoffe zu verringern und Importabhängigkeiten derer zu reduzieren [2]. Dies leistet unter anderem einen wichtigen Beitrag zum Klima- und Umweltschutz und sichert die Versorgung [2, 3]. In der chemischen Industrie in Deutschland wurden im Jahr 2009 schätzungsweise 2,8 Mio. Tonnen nachwachsender Rohstoffe stofflich verwendet (*Tabelle 1-1*) [4]. Dies entspricht einer Steigerung um etwa 65 % im Vergleich zu 1991. Bezogen auf den Gesamtrohstoffverbrauch entspricht dies aber lediglich etwa 13 % [3]. Das Produktspektrum reicht von Holzverwendungen (Kohlenhydrate u. a.), über Dämmstoffe (Fasern), Tenside (Proteine, Fette/Öle), Bioschmierstoffe (Fette/Öle) und Biokunststoffe (Öle, Kohlenhydrate) bis zu Spezial- und Feinchemikalien (Kohlenhydrate) [2].

Tabelle 1-1. Stoffliche Verwendung nachwachsender Rohstoffe (ohne Holz) im Jahr 2009 in der chemischen Industrie in Deutschland, aus [4].

Rohstoffgruppe	Rohstoff	Menge (in 1.000 t)
Fette und Öle	Fette Öle	1.500
Kohlenhydrate	Stärke Zucker Cellulose	700
Sonstige	Proteine Sonstige	600
Insgesamt		2.800

Kohlenhydrate, wie z. B. Saccharose, Glucose und Fructose, spielen eine besondere Rolle für die chemische Industrie. Einerseits, weil sie die größte Verfügbarkeit aufweisen (Weltproduktion an Saccharose: 166 Mio. t (2010/11) [5]), andererseits, weil mit ihnen ein breites Spektrum an organischen Grundchemikalien, chemischen Zwi-

schenprodukten sowie Fein- und Spezialchemikalien zugänglich ist [4, 6, 7]. Ein wertvolles Zwischenprodukt stellt Hydroxymethylfurfural (*HMF*) dar [8].

Hydroxymethylfurfural als Zwischenprodukt

Das aus C₆-Zuckern, insbesondere Fructose, durch säurekatalysierte Dehydratisierung zu gewinnende Furanderivat HMF wird häufig als *Schlüsselverbindung zwischen Kohlenhydrat- und Petrochemie* bezeichnet, da es potenziell einfach zugänglich ist und dessen Derivate ein breites Anwendungspotenzial besitzen [9-11]. Beispielsweise stellt die durch einfache selektive Oxidation von HMF herstellbare Furandicarbonsäure (*FDCA*) eine potenzielle Alternative zur Terephthalsäure dar, die aus der Petrochemikalie *p*-Xylol gewonnen und als Grundstoff in der Polymerchemie u. a. zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (*PET*) verwendet wird.

Nach über 100-jährigen intensiven Forschungsarbeiten, ist es jedoch noch nicht gelungen, eine effiziente und kostengünstige Herstellungsmethode für HMF zu entwickeln [8, 11, 12]. Syntheseansätze in wässrigen Medien ergeben niedrige Produktselektivitäten, während das Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten durch eine aufwendige, ineffiziente und damit kostenintensive Produktisolierung und Lösungsmittelaufreinigung gekennzeichnet ist. Für die Entwicklung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Herstellung von HMF aus Kohlenhydraten sind daher weitere intensive Forschungsarbeiten notwendig.

2 AUFGABENSTELLUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein zum organischen Lösungsmittel DMSO alternatives und in der Literatur bisher wenig beschriebenes polar-aprotisches Lösungsmittel auf sein Potenzial in der Herstellung von HMF aus Fructose und Saccharose zu untersuchen. Das zu untersuchende Lösungsmittel war das dem DMSO strukturell und in seinen Lösungsmittleigenschaften ähnliche und großtechnisch etablierte Sulfolan.

Weiterhin war es Ziel dieser Arbeit, die In-situ-Adsorption von HMF an einen geeigneten Adsorber als Abtrennverfahren für HMF aus wässrigen Lösungen zu untersuchen. Adsorptionsverfahren sind für die Extraktion von HMF in der Literatur nur wenig beschrieben. Die Untersuchungen sollten ferner die potenziellen Vorteile von Wasser als Lösungsmittel für die HMF-Herstellung gegenüber den organischen Lösungsmitteln zeigen.

Zur Klärung der Fragestellung, ob Sulfolan als Lösungsmittel für die Herstellung von HMF aus Fructose und Saccharose mit DMSO konkurrieren kann, wurden mit Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen verschiedene Untersuchungen unter Variation der Reaktionsparameter (Katalysatorsäure, Reaktionstemperatur, Fructose-Konzentration, Wassergehalt, Saccharose als Edukt) durchgeführt und mit parallel durchgeführten Reaktionen mit DMSO als Lösungsmittel verglichen. Weiterhin wurde in einer kinetischen Untersuchung die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan und DMSO ermittelt. Im Folgenden sollte als Extraktionsmethode für HMF aus Sulfolan und DMSO die Adsorption von HMF an Aktivkohle untersucht werden.

Mit dem geeigneteren Lösungsmittel sollten anschließend zusätzliche Untersuchungen mit Saccharose als Edukt, die eine kostengünstige Fructose-Quelle darstellt, erfolgen. Es wurden Reaktionen unter Variation der Reaktionsparameter (Saccharose-Konzentration, Prozessführung (Batch/Fed-Batch), Säurekonzentration) durchgeführt.

Für die In-situ-Adsorption von HMF aus Wasser als Lösungsmittel sollte ein Screening nach einem geeigneten Adsorptionsmittel erfolgen. Mit dem am besten geeigneten Adsorptionsmittel wurde anschließend zunächst der Einfluss von Reaktionsparametern (pH-Wert, Reaktionstemperatur, HMF-Konzentration) auf die Adsorption von HMF untersucht. In diesem Zusammenhang sollte auch das Adsorptionsverhalten von Fructose, Glucose, Ameisensäure und Lävulinsäure bestimmt werden. Im Folgenden wurde die Desorption von HMF von dem geeigneten Adsorptionsmittel durch pH-

Änderung und durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Mit dem am besten geeigneten Desorptionsmittel wurde anschließend das Langzeitverhalten bei mehrmaliger Adsorption und Desorption von HMF ermittelt.

Bei der In-situ-Adsorption von HMF wurde Saccharose als kostengünstiges Edukt eingesetzt. Die Experimente sollten zunächst im Batch-Betrieb erfolgen. Es wurden Reaktion unter Variation der Reaktionsparameter (Menge Adsorptionsmittel, Säurekonzentration) durchgeführt. Anschließend sollte der Prozess mit einer regelmäßigen Desorption des auf dem Adsorber adsorbierten HMFs untersucht werden und mit Reaktionen im Batch-Betrieb verglichen werden.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Katalyse

Reaktionsträge Stoffe können durch Anwesenheit oder durch Kontakt mit einer bestimmten anderen Substanz schnelle chemische Reaktionen eingehen [13]. Dieses Phänomen, das bereits in der Antike bekannt war, wurde durch den Naturforscher JÖNS JAKOB BERZELIUS im Jahre 1836 mit dem Begriff der Katalyse geprägt. Die reaktionsbeschleunigende Substanz ist ein Katalysator, dessen noch heute gültige Definition durch den Chemiker WILHELM OSTWALD im Jahre 1895 beschrieben wurde [14].

Weltweit werden heutzutage etwa 90 % aller industriellen Prozesse mit einem Katalysator betrieben. Der überwiegende Teil (etwa 80 %) dieser ist heterogen katalysiert, d. h. der Katalysator ist in der Regel ein Feststoff, wohingegen die Reaktionsphase flüssig bzw. gasförmig ist. Homogen katalysierte Prozesse, bei denen Katalysator und Reaktanden sowie Produkte in einer Phase (Gas, Flüssigkeit oder überkritisches Fluid) vorliegen, sind von geringerer Bedeutung in der chemischen Technik. Der Hauptgrund ist die zur heterogenen Katalyse vergleichsweise technisch aufwändige und kostenintensive Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsprodukt.

Im Bereich der nachhaltigen Chemie stellt die Katalyse eine Schlüsseltechnologie dar [15-17]. Durch die Verbesserung eines Katalysators hinsichtlich seiner Aktivität (Geschwindigkeit der Reaktion) und Selektivität (Richtung des gewünschten Produktes) lassen sich maßgeblich die Kosten eines Herstellungsprozesses senken, was deren Wirtschaftlichkeit verbessert und zur Schonung der Ressourcen beiträgt. Ein Beispiel ist die heterogen katalysierte Oxidation von Glucose zu Gluconsäure, die aufgrund der höheren Aktivität, Selektivität und den einfacheren Trennungs- und Aufarbeitungsschritten Vorteile gegenüber dem etablierten biotechnologischen Verfahren bietet [18, 19].

Durch Verwendung von Katalysatoren eröffnet sich somit die Möglichkeit, nachwachsende Rohstoffe, die durch Überfunktionalität gekennzeichnet sind, selektiv in gewünschte Produkte umzuwandeln und sie somit als Rohstoffe für eine zukünftige grüne chemische Industrie einzusetzen.

3.2 Nachwachsende Rohstoffe als Rohstoffe für die chemische Industrie

Die Produktvielfalt der chemischen Industrie basiert auf einem Baukastenprinzip [20]. Bildlich betrachtet werden kleine, wenig funktionalisierte, kohlenwasserstoffhaltige

Bausteine (z. B. Kohlenstoffmonoxid CO , Methan CH_4 , Ethan C_2H_6 usw.) mit anderen Grundstoffen (z. B. Wasserstoff H_2 , Chlor Cl_2 , Ammoniak NH_3 usw.) zunächst zu einfachen Zwischenprodukten (anorganisch, organisch) aufgebaut, die dann ihrerseits wieder mit anderen Zwischenprodukten oder Grundstoffen über selektive Reaktionen zu einer Vielzahl an Produkten (Farbstoffe, Kunststoffe, Düngemittel, medizinische Wirkstoffe) führen. Die Effizienz der Umwandlungen wurde dabei durch kontinuierliche Verbesserungen der Verfahren innerhalb der letzten 50 Jahre stetig erhöht [21].

Angesichts der Endlichkeit der fossilen Rohstoffe und im Zuge der Entwicklung einer nachhaltigen *grünen* Chemie ist es notwendig, ein ähnliches Baukastenprinzip aus nachwachsenden Rohstoffen aufzubauen [1, 22]. Nachwachsende Rohstoffe (Holz, Getreide, Raps, Zuckerrüben) bestehen jedoch im Gegensatz zu Erdöl, Erdgas und Kohle aus einem komplexen Stoffgemisch, deren primäre Grundstoffe (Kohlenhydrate, Fette/Öle, Lignin, Proteine und Terpene u. a.) anders als zu den aus petrochemischer Erzeugung stammenden Grundstoffen einen komplexen Aufbau mit einer Vielzahl an Funktionalitäten, wie z. B. Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aromatische Strukturen, besitzen [23-25]. Um aus diesen sogenannte sekundäre Grundchemikalien (*platform chemicals, building blocks*) und Zwischenprodukte zu erzeugen, müssen also entweder die Funktionalitäten abgebaut werden, wodurch jedoch die Syntheseverleistung der Natur verloren geht oder selektive, nur teilweise Defunktionalisierungen durchgeführt werden, bei denen mitunter sogar chirale Informationen, die für viele Syntheseanwendungen interessant sind, erhalten bleiben.

Für die Entwicklung einer chemischen Industrie auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen ist zunächst ein Verständnis der Prozesse notwendig und eine Vielzahl an thermochemischen, katalytischen und enzymatischen Umwandlungsverfahren müssen untersucht werden, so dass die Entwicklung neuer Technologien für eine Bioraffinerie der Zukunft eine zentrale Rolle spielen wird [26, 27]. Ein naheliegendes Ziel aus wirtschaftlichen Gründen sollte es daher sein, nicht den gesamten Produktstammbaum der petrochemischen Chemie ersetzen zu wollen, sondern mit einfachen Technologien oder den bereits bestehenden Technologien Grundchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen, deren Folgechemie zu hochwertigen biobasierten Chemikalien, ähnlich zu denen aus fossilen Rohstoffen, führt [7, 28].

Für die am häufigsten vorkommende Biomasse, den Kohlenhydraten, und für natürliche Pflanzenöle stehen zum Teil bereits Technologien und Umwandlungen, die auch industriellen Maßstab erreicht haben, zur Verfügung [24, 29, 30]. Ein Beispiel ist die Gewinnung von Saccharose aus Zuckerrohr und Zuckerrüben als Grundchemikalie aus nachwachsenden Rohstoffen. Die Weltproduktion an Saccharose liegt derzeit bei ca. 166 Mio. Jato [5]. Damit stellt Saccharose die weltweit am meisten hergestellte organische Verbindung dar [24]. Aus Saccharose lassen sich die Zuckerrohstoffe Fructose

und Glucose gewinnen. Durch anschließende Fermentation von Glucose können u. a. Bio-Ethanol (52 Mio. Jato [24]) und Milchsäure ($150 \cdot 10^3$ Jato [28]) hergestellt werden [31].

Für den grundlegenden Aufbau einer auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden chemischen Industrie fehlen für die potenziellen Grundchemikalien auf Basis von Kohlenhydraten, wie z. B. Hydroxypropionsäure, Furandicarbonsäure und Lävulinsäure, jedoch noch wirtschaftliche Herstellungsverfahren [7].

3.2.1 Umwandlung von Kohlenhydraten zu Grundchemikalien

Grundchemikalien aus Kohlenhydraten können einerseits durch fermentative und andererseits durch chemische Umwandlungen hergestellt werden [30, 32].

In *Abbildung 3-1* und *Abbildung 3-2* sind die vom US Department of Energy (DOE) bezeichneten *Top 12 Chemikalien* aus Kohlenhydraten mit ihren möglichen Herstellungsmethoden dargestellt.

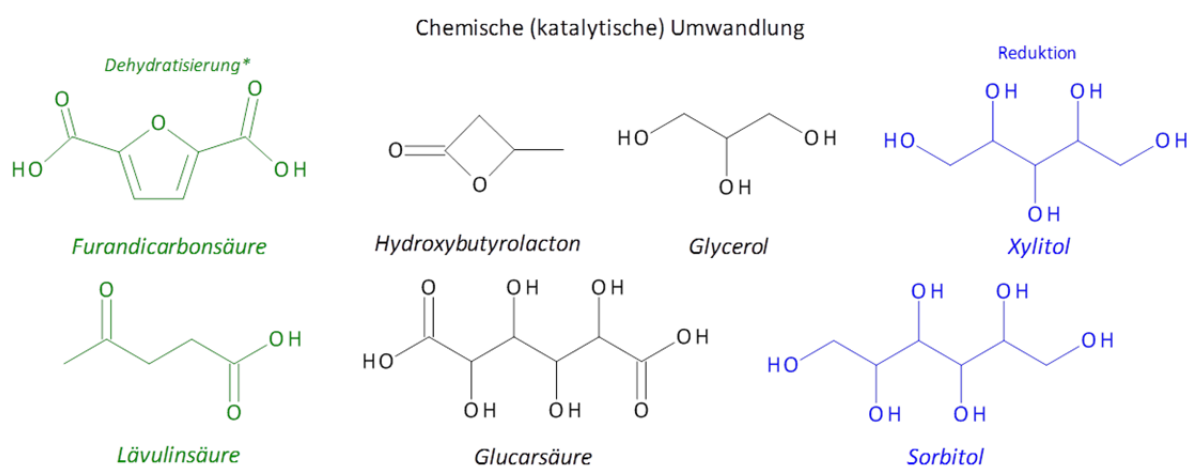


Abbildung 3-1. Biobasierte Grundchemikalien, die durch chemische (katalytische) Umwandlungen aus Kohlenhydraten (Cellulose, Saccharose, Glucose, Fructose) erzeugt werden könnten, *zur Herstellung von Furandicarbonsäure als oxidative Dehydratisierung [7, 30].

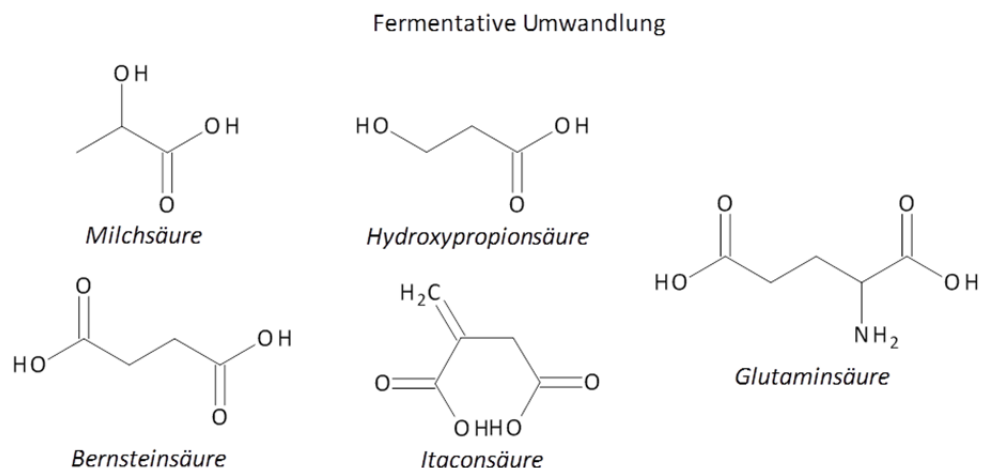


Abbildung 3-2. Biobasierte Grundchemikalien, die durch fermentative Umwandlungen aus Kohlenhydraten (Cellulose, Saccharose, Glucose, Fructose) erzeugt werden könnten.

Durch oxidative Verfahren kann Glucarsäure erhalten werden, während reduktive Methoden zu Xylitol und Sorbitol führen [30]. Eine interessante chemische Umwandlung von Kohlenhydraten ist die durch Säuren katalysierte Dehydratisierung, die einerseits zu Lävulinsäure und andererseits zu Furandicarbonsäure (im 2-stufigen Verfahren oder als oxidative Dehydratisierung in einer Ein-Topf-Reaktion) führen kann. Das Schlüsselprodukt für beide Chemikalien ist Hydroxymethylfurfural.

In *Abbildung 3-3* ist beispielhaft die intermediäre Bildung von Hydroxymethylfurfural durch Dehydratisierung von Saccharose, die aus Zuckerrüben und Zuckerrohr gewonnen wird [33], dargestellt. In einem ersten Schritt wird durch eine säurekatalysierte Reaktion Saccharose zu einer gleich anteiligen Mischung aus Glucose und Fructose hydrolysiert. Anschließend werden durch eine säurekatalysierte Reaktion drei Moleküle Wasser abgespalten, die zur Bildung von Hydroxymethylfurfural führen. Im Folgenden kann durch Hydrolyse des Hydroxymethylfurfurals Lävulinsäure gebildet werden [8]. Die katalytische Oxidation führt zu Furandicarbonsäure.

Trotz über 100-jähriger Forschungsarbeit, ist es noch nicht gelungen eine großtechnische Herstellung für HMF zu entwickeln, die jedoch notwendig sein wird, um Plattformchemikalien wie Furandicarbonsäure, die Anwendung u. a. in der Polymerchemie finden kann, herzustellen. Limitierende Faktoren des Verfahrens sind die unter den sauren Reaktionsbedingungen auftretenden Nebenreaktionen, wie z. B. die Oligomerisierung und Rekombination der Zucker (Reversionsreaktionen) sowie Kreuzpolymerisationen unter Bildung von Huminstoffen, die zu einer geringen HMF-Ausbeute führen. Durch eine geschickte Kombination aus Lösungsmittel und Abtrennverfahren könnten jedoch die Nebenreaktionen begrenzt werden.

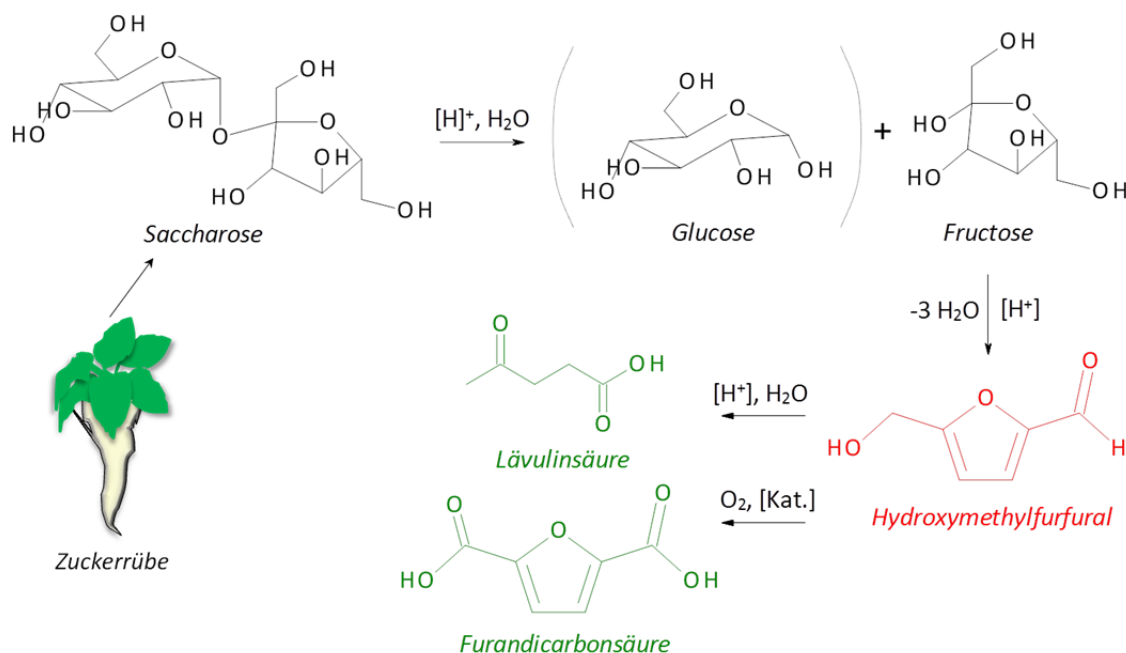


Abbildung 3-3 Gewinnung von Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen am Beispiel der Bildung von Lävulinsäure und Furandicarbonsäure aus Saccharose (Zuckerrübe) durch Dehydratisierung; Bildung des intermediären Schlüsselproduktes Hydroxymethylfurfural.

3.2.2 Katalysatoren für die Dehydratisierung

Die Dehydratisierung im Allgemeinen ist eine Eliminierungsreaktion, bei der Wasser von einem Substrat abgespalten wird. Verläuft die Dehydratisierung intramolekular so wird ein Alken gebildet; bei intermolekularem Verlauf entstehen Ether. Bei mehrwertigen Alkoholen, wie den Kohlenhydraten, können so unter Einwirkung von homogenen als auch von heterogenen BRØNSTED- und LEWIS-sauren Katalysatoren heterocyclische aromatische Verbindungen, wie z. B. HMF und Furfural, aber auch Disaccharide und oligomere Verbindungen gebildet werden [34].

Für die HMF-Synthese aus Kohlenhydraten beschrieb COTTIER et al. [35] fünf Gruppen von möglichen Dehydratisierungskatalysatoren:

- Organische Säuren, wie z. B. Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Lävulinsäure
- Anorganische Säuren, wie z. B. HCl, H₂SO₄, H₃PO₄
- Salze, wie z. B. Pyridin/HCl, VO(SO₄)₂, (NH₄)₂SO₄/SO₃
- LEWIS-Säuren, wie z. B. AlCl₃, ZnCl₂, BF₃
- Andere, wie z. B. Ionenaustauscher und Zeolithe

Prinzipiell führen alle diese Katalysatortypen zur Bildung von HMF [12, 36]. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen hinsichtlich ihrer Aktivität. Die homogenen sauren Katalysatoren besitzen eine höhere Aktivität im Vergleich zu den heterogenen Kataly-

satoren, aufgrund der Aktivität der H^+ -Ionen. Weiterhin ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter Verwendung heterogener Katalysatoren durch Massentransfer und Oberflächenreaktionen limitiert. Die Selektivität der Katalysatoren spielt nur eine geringe Rolle für die Reaktion, da diese hauptsächlich durch das Lösungsmittel bestimmt wird. Für eine großtechnische Herstellung von HMF sollte der Katalysator eine hohe Verfügbarkeit aufweisen, also kostengünstig sein und möglichst nicht-korrosiv sein, wobei letzterer Punkt nur im Falle heterogener Katalysatoren gewährleistet werden könnte [37].

Heterogene Katalysatoren, wie z. B. Phosphat-basierte Feststoffsäuren, Ionenaustauscherharze, Zeolithe und Metalloxide, die zur Wiederverwendung bestimmt sind, sind jedoch bei Bildung von Braunprodukten (Humine) weniger geeignet, da diese zu einer chemischen oder physikalischen Veränderung des Katalysators und damit zu einer Deaktivierung des Katalysators (Verkokung, Vergiftung) führen können [14]. Auch die thermische Belastung des Katalysators kann zu dessen Deaktivierung (Alterung) führen. Die Regenerierung des Katalysators erfordert dabei einen zusätzlichen Arbeitsaufwand. Bei reversiblen Veränderungen des Katalysators kann dessen Aktivität z. B. durch Waschen oder Abbrennen von Verkokungen wiederhergestellt werden. Dagegen führen irreversible Veränderungen des Katalysators, die u. a. bei Sinterung (Zusammenschmelzen der porösen Katalysatoroberfläche) auftreten, zu einer dauerhaften Deaktivierung des Katalysators.

3.3 5-Hydroxymethylfurfural

In der Literatur sind seit Ende des 19. Jahrhunderts zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema Hydroxymethylfurfural erschienen. *Abbildung 3-4* veranschaulicht die Anzahl der Publikationen im Zeitraum < 1900 bis 2012.

Trotzdem dass unter dem einzelnen Stichwort *Hydroxymethylfurfural* nicht alle wissenschaftlichen Publikationen zum Thema HMF erfasst werden, aufgrund unterschiedlicher Schreibweisen und Synonyme der Verbindung, wie z. B. 5-HMF, Oxymethylfurfuro, 5-(Hydroxymethyl)furfural, 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd, zeigt sich ein stark ansteigendes Interesse an HMF anhand des exponentiellen Anstiegs an Publikationen in den letzten 12 Jahren. Dies steht im Zusammenhang mit dem zunehmenden Interesse, Biomasse als Rohstoff für die Herstellung von Chemikalien und Treibstoffen zu verwenden [21, 38-41]. Aus Hydroxymethylfurfural lässt sich ein breites Spektrum an Derivaten synthetisieren, die vergleichbare Eigenschaften mit Substanzen aus fossilen Rohstoffen aufweisen, wodurch es als *Schlüsselsubstanz zwischen Kohlenhydratchemie und erdölbasierter industrieller Chemie* betitelt wird [7, 42].

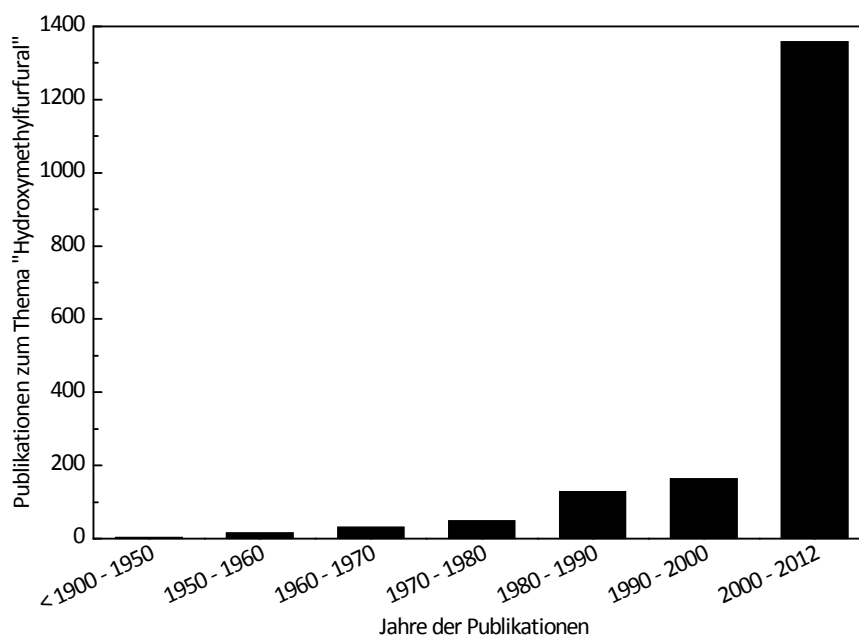


Abbildung 3-4. Über Scirus wissenschaftliche Datenbank ermittelte Publikationen (Journal Paper und Patente) zum Thema Hydroxymethylfurfural, Stichwortsuche *Hydroxymethylfurfural* im gesamten Dokument.

Zahlreiche Review-Artikel geben einen sehr guten Überblick zu Herstellung, Eigenschaften, Derivatisierung und Verwendung von HMF (*Tabelle 3-1*).

Tabelle 3-1 In der Literatur erschienene Review Artikel zum Thema Hydroxymethylfurfural von 1950 bis 2011.

Review Artikel	Zeitperiode	Inhalt	beinhaltete Referenzen
Newth [43]	< 1951	Herstellung, Eigenschaften, Derivate	90
Moye [44]	< 1964	Herstellung, Eigenschaften, industrielle Verwendung	161
Feather and Harris [45]	< 1973	Herstellung, Reaktionsmechanismus	237
Gaset et al. [46]	< 1981	Herstellung	88
Faury et al. [47]	< 1981	Derivate	150
Kuster [48]	< 1990	Herstellung, Kinetik	107
Lewkowski [12]	< 2001	Herstellung, Kinetik, Derivate, Reaktionsmechanismus	255
Li et al. [49]	< 2010	Herstellung, Derivate, Reaktionsmechanismus	186
Afonso et al. [8]	< 2011	Herstellung, Eigenschaften, Derivate	218
Bogel-Lukasik et al. [50]	< 2011	Herstellung (ionische Flüssigkeiten)	120
Riisager et al. [51]	< 2011	Herstellung (ionische Flüssigkeiten)	85

Aufgrund der zahlreichen Review Artikel wird im Folgenden die HMF-Herstellung mit besonderem Bezug auf das eingesetzte Lösungsmittel und zu den potenziellen Anwendungsmöglichkeiten von HMF beschrieben.

3.3.1 Herstellung von HMF im historischen Überblick

Hydroxymethylfurfural wurde erstmals in den Arbeiten von DÜLL [52] und KIERMAYER [53] zur Umsetzung von Ketohexosen (Fructose, Sorbose) mit einer verdünnten Oxalsäurelösung im Jahr 1895 beschrieben. VAN EKENSTEIN und BLANKSMA [54] zeigten später, dass auch aus Aldohexosen (Glucose, Mannose, Galaktose) Hydroxymethylfurfural – damals noch als Oxymethylfurfurol bezeichnet – gebildet wird, wenn auch in geringer Menge als aus Ketohexose haltigen Quellen. Damit erklärten sie die Ursache der bis dahin noch ungeklärten Farbreaktionen verschiedener Zuckerarten [55, 56].

Bis in die 1960er Jahre wurde HMF typischerweise aus Saccharose [57-59], durch säurekatalysierte Dehydratisierung in wässrigen Medien hergestellt. HAWORTH und JONES [57] erhielten bei 125 °C mit Oxalsäure als Katalysator 20 g HMF-Ausbeute (isoliert) pro 100 g eingesetzte Saccharose (300 mL Wasser), was auf den Fructose-Teil der Saccharose bezogen 54 % Ausbeute der theoretischen sind. Der Glucose-Teil wurde nicht umgesetzt.

Ab etwa Mitte der 1950er Jahre wurden auch Verfahren mit wässrigen Lösungsmittelgemischen, wie z. B. Wasser/Polyethylenglykol, Wasser/Dioxan, Wasser/Methylisobutylketon und auch nicht-wässrigen Medien, wie z. B. Dimethylformamid (*DMF*), untersucht [60-63]. Die HMF-Ausbeuten lagen zwischen 40 % und 67 %, abhängig vom eingesetzten Zucker, dessen Konzentration und organischem Lösungsmittel. Die Reaktionstemperaturen betrugen typischerweise > 100 °C, da hohe Temperaturen und kurze Reaktionszeiten die HMF-Ausbeute erhöhten [59].

Als ein besonders geeignetes Lösungsmittel zeigte sich ab den 1980er Jahren Dimethylsulfoxid (*DMSO*). NAKAMURA et al. [64] erhielten eine HMF-Ausbeute von 90 mol-% bei kontinuierlicher Dehydratisierung von Fructose (0,5 mol L⁻¹) bei 80 °C, katalysiert durch stark saure Ionenaustauscherharze (Amberlite IR-118, Diaion PK-216). MUNAVU et al. [65] erhielten ähnliche Ausbeuten in *DMSO* ohne Katalysator bei 150 °C. Nahezu quantitative Ausbeuten beschrieben GASET et al. [66] in ihrem patentierten Verfahren von 1983 bei Dehydratisierung einer 33,3 Gew.-%igen Fructose-Lösung mit Lewatit SPC 108 als feste Katalysatorsäure bei 80 °C. Sie isolierten das HMF nach Reaktion durch Extraktion mit Methylisobutylketon (*MIBK*), was jedoch wegen des schlechten Verteilungskoeffizienten von HMF (Verhältnis $[HMF]_{MIBK}/[HMF]_{DMSO}$) zu sehr gering konzentrierten HMF-Lösungen im Extraktionsmittel (3,38 kg in 153 L, entspricht einer ca. 2%igen Lösung) führte. Des Weiteren war

das Extraktionsmittel mit DMSO und Sekundärprodukten (u. a. Humine) verunreinigt. DUMESIC et al. [67, 68] zeigten später, dass durch Zugabe von Phasenmodifizierern, wie z. B. 2-Butanol, zum Extraktionsmittel MIBK der Verteilungskoeffizient von HMF in der Extraktionsphase erhöht werden kann. Das Problem der gering konzentrierten HMF-Lösung im Extraktionsmittel konnte so jedoch nicht gelöst werden. Auch bei Verwendung von Dichlormethan als Extraktionsmittel wurde nur eine etwa 3%ige HMF-Lösung im Extraktionsmittel erhalten [67, 68]. Seitdem sich DMSO als besonders geeignetes Lösungsmittel für die Herstellung von HMF erwiesen hat, wird es häufig als Co-Lösungsmittel eingesetzt [68-74]. Einerseits um die Löslichkeit der Zucker im Lösungsmittelgemisch zu erhöhen, andererseits um die HMF-Ausbeute durch Erhöhung der Selektivität zu verbessern.

In jüngster Zeit werden ionische Flüssigkeiten erneut als mögliche Lösungsmittel für die HMF-Synthese diskutiert [50, 51, 75-77]. Bereits 1983 beschrieben FAYET und GELAS [78] die Dehydratisierung von Monosacchariden (Fructose, Glucose) mit geschmolzenen Salzen und erhielten aus Fructose bei Umsetzung mit Pyridiniumchlorid 70 % HMF-Ausbeute. Erst 20 Jahre später beschrieben LANSALOT-MATRAS und MOREAU [69] die säurekatalysierte Dehydratisierung von Fructose im Lösungsmittelgemisch $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]/\text{DMSO}$ und $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]/\text{DMSO}$. Mit Amberlyst 15 als heterogenen sauren Katalysator erhielten sie bei 80 °C 80 % HMF-Ausbeute. Nahezu quantitative Ausbeuten aus Fructose konnten mit $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ und CrCl_3/NHC (*NHC* = *N-heterocyclisches Carben*) als Katalysatorsystem erhalten werden [79]. Mit $[\text{BMIm}][\text{Cl}]/\text{MIBK}$ und CrCl_3 als Katalysator sind sogar quantitative Ausbeuten aus Saccharose (Umsetzung des Fructose- und Glucose-Teils) beschrieben [80].

Trotz der beachtlichen Forschungsleistung bezüglich der Optimierung der HMF-Herstellung in den letzten 100 Jahren, wurde noch kein industrielles Verfahren etabliert. Die Südzucker AG patentierte zwar ein Verfahren, jedoch resultierte daraus keine großtechnische Anwendung [81]. Ein wesentliches Problem sind in diesem Zusammenhang das Lösungsmittel und die Abtrennung von HMF aus dem Lösungsmittel. Wasser stellt in Bezug auf einen *grünen* Prozess, aus Kostengründen und wegen der Löslichkeit für Saccharide das Lösungsmittel der Wahl dar. Allerdings ist bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel die HMF-Ausbeute limitiert. Einerseits durch die Hydrolyse von HMF zu Lävulin- und Ameisensäure, andererseits durch die Bildung unerwünschter Polymere (Braunprodukte, Humine) durch Polymerisationen und Kondensationsreaktionen unter den sauren Reaktionsbedingungen [43, 82]. Prinzipiell werden Lävulin- und Ameisensäure jedoch als nützliche Nebenprodukte beschrieben, so dass hauptsächlich die Braunprodukte ein Problem darstellen [7]. Bei Verwendung von wasserfreien, dipolar-aprotischen Lösungsmitteln, wie z. B. DMSO und DMF oder ionischen Flüssigkeiten, wird die Bildung von Huminen und Abbaupro-

dukten von HMF verringert, oder sogar inhibiert, so dass auch quantitative Ausbeuten von HMF erhalten werden können [83]. Eine Isolierung aus den hoch siedenden Lösungsmitteln kann durch Anwendung einer kontinuierlichen Extraktion erfolgen. Allerdings begrenzt einerseits die Lösungsmittelstabilität und Reinheit, insbesondere im Falle der ionischen Flüssigkeiten und andererseits die Produktisolierung und die Aufreinigung des z. T. aus mehreren Komponenten bestehenden Reaktionssystems die Wirtschaftlichkeit der Verfahren [84]. Beispielsweise führt die kontinuierliche Extraktion von HMF mit MIBK oder MIBK/2-Butanol zwar zur gewünschten Isolierung aus dem Lösungsmittelgemisch der Reaktion, senkt jedoch die Energieeffizienz des Gesamtprozesses aufgrund des hohen Siedepunktes der Lösungsmittel und der stark verdünnten HMF-Lösungen. Bei den ionischen Flüssigkeiten mit $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ als Anion können durch Hydrolyse HF und andere potenziell gefährliche Substanzen bereits bei Raumtemperatur gebildet werden, was ihren industriellen Einsatz begrenzt [85, 86]. In diesem Zusammenhang gibt es demnach noch Forschungsbedarf nach einem effizienten Lösungsmittelsystem und Trennverfahren.

3.3.2 Folgechemie von HMF

Eine vielfältige Folgechemie ist aufgrund der multifunktionalen Struktur von HMF (*Abbildung 3-5*) möglich und eine Reihe von Derivaten mit unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten sowohl in der Polymerchemie (Furandicarbonsäure) als auch als Kraftstoff (Dimethylfuran) wurden bereits in der Literatur beschrieben [8, 10, 12, 25, 49, 87-89]. Diese Vielfältigkeit macht HMF zu einer bedeutenden Grundchemikalie für eine chemische Industrie, die auf nachwachsenden Rohstoffen basiert.

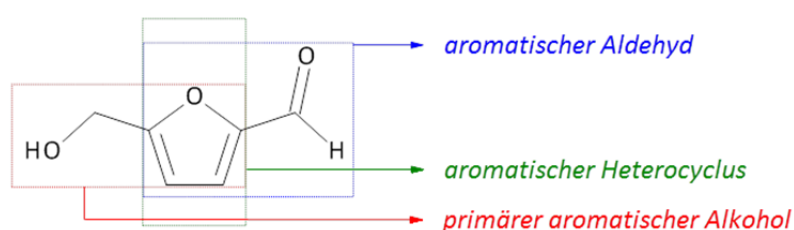


Abbildung 3-5. Funktionale Gruppen des HMF Moleküls.

Dimethylfuran

Dimethylfuran kann durch Hydrierung von Hydroxymethylfurfural in sehr guten Ausbeuten hergestellt werden und wird aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften als potenzieller Bio-Kraftstoff diskutiert [88, 90]. Seine Energiedichte ist vergleichbar mit der von Benzin (DMF: $31,5 \text{ MJ L}^{-1}$, Benzin: $32,2 \text{ MJ L}^{-1}$) und etwa 40 % größer als die von Ethanol (Ethanol: 23 MJ L^{-1}), so dass es auch Ethanol als Bio-Kraftstoff ersetzen könnte. Weitere Vorteile gegenüber Ethanol liegen in der geringe-

ren Flüchtigkeit sowie in den geringeren hygroskopischen Eigenschaften, da Dimethylfuran praktisch unlöslich in Wasser ist. Die Research-Oktanzahl (ROZ) von Dimethylfuran liegt bei 119 und damit höher als die von Benzin (ROZ = 95,8) und Ethanol (ROZ = 110). Trotz der viel versprechenden Aussichten, fehlen noch Untersuchungen hinsichtlich der Art der Emissionen, die jedoch entscheidend für einen Kraftstoff sind.

Furandicarbonsäure

Von besonderem industriellen Interesse ist die durch Oxidation von HMF mit quantitativer Ausbeute herstellbare Furandicarbonsäure [9194]. Sie wird als biobasierte Alternative zu der aus fossilen Rohstoffen stammenden Terephthalsäure diskutiert [95-97]. Die Furandicarbonsäure ist darüber hinaus eine chemisch sehr stabile Verbindung [12]. Aufgrund dieser Eigenschaft wird es als Inhaltsstoff in Feuerlöschmitteln eingesetzt.

Terephthalsäure ist Grundbaustein vieler Kunststoffe (Polyester, Polyamide), wie z. B. PET, Kevlar® und Trogamid® T [96-98]. Die aus FDCA herstellbaren Analoga weisen vergleichbare Eigenschaften, wie z. B. eine hohe Temperaturbeständigkeit, auf und können daher als Ersatzstoff fungieren [87, 89, 99]. In *Abbildung 3-6* ist schematisch die Bildung des aus nachwachsenden Rohstoffen stammenden Polyethylenfurandicarboxylats (PEF), das als Ersatzstoff für das aus fossilen Rohstoffen produzierte Polyethylenterephthalat (PET) dienen könnte, dargestellt. Die globale Nachfrage nach PET beläuft sich derzeit auf ca. 45 Mio. t/a und soll bis zum Jahr 2015 auf ca. 60 Mio. t/a ansteigen [100].

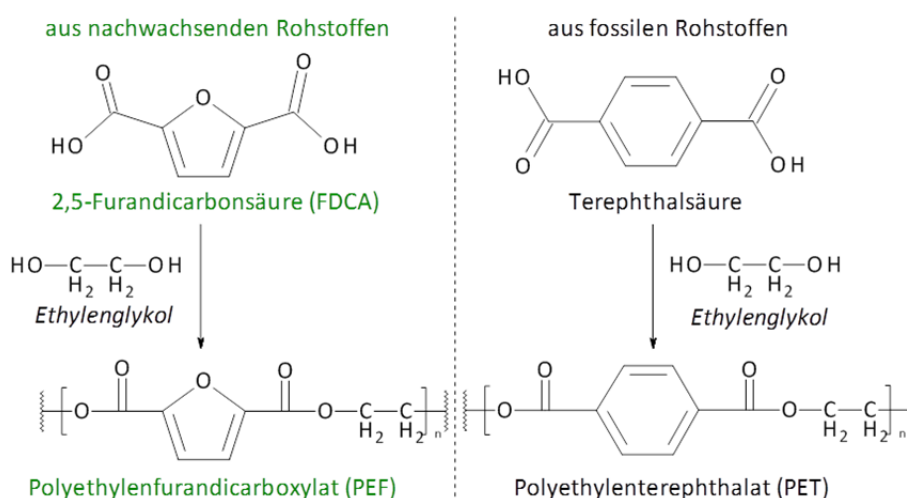


Abbildung 3-6. Schema der Darstellung von PEF und PET.

Das Verhältnis der im PET enthaltenen Terephthalsäure zu Ethylenglykol, welches ebenfalls überwiegend aus fossilen Rohstoffen gewonnen wird, liegt bei 70/30 w/w. Durch eine Umwandlung des aus Zuckerrohr gewonnenen Bio-Ethanol ist es jedoch bereits möglich auch das Ethylenglykol aus nachwachsenden Rohstoffen zu erzeugen [101]. Zusammen mit der aus Kohlenhydraten zu gewinnenden Furandicarbonsäure könnte somit ein wertvoller Kunststoff vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden.

3.3.3 Trennverfahren

Ein wichtiger Kernpunkt bei der HMF-Herstellung ist die Trennung des HMFs von der Reaktionslösung. Folgende Trennverfahren sind zunächst denkbar:

- Destillation von HMF
- Destillation des Lösungsmittels
- Extraktion von HMF aus der Reaktionslösung
- Isolierung durch Derivatisierung zu destillationsstabilen Verbindungen
- selektive Adsorption von HMF an einen geeigneten Adsorber

In der chemischen Industrie sind destillative Verfahren die am häufigsten eingesetzten thermischen Trennverfahren [102]. In Folge der Zersetzungsneigung von HMF unter den Destillationsbedingungen, auch unter Vakuum-Destillation, ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar [103-105].

Eine *Destillation des Lösungsmittels* könnte nur bei niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie z. B. Aceton und Ethanol angewendet werden aufgrund der beschriebenen Zersetzungsneigung von HMF.

Da die direkte Destillation als Trennverfahren ausscheidet, bietet sich die *flüssig-flüssig Extraktion* mit einem dem Reaktionslösungsmittel gegenüber begrenzt mischbarem Extraktionsmittel an [102]. COPE [62] definierte dabei die Anforderungen an das Extraktionsmittel für die HMF-Extraktion aus Wasser:

- akzeptabler Verteilungskoeffizient von HMF zwischen wässriger Reaktionsphase und Extraktionsphase
- Stabilität gegenüber gelösten wässrigen Säuren
- geringe Löslichkeit des Extraktionsmittels in Wasser und geringe Wasserlöslichkeit im Extraktionsmittel
- der Siedepunkt des Extraktionsmittels sollte zwischen 100 und 175 °C liegen
- das Extraktionsmittel sollte inert gegenüber Wasser, Zucker und HMF sein

Weiterhin beschrieb er, dass Methylisobutylketon (MIBK), n-Hexanol, Diethylether und Diethylketon die Anforderungen erfüllen, wobei MIBK aufgrund seiner Verfügbarkeit, den geringen Kosten und einem Verteilungskoeffizienten $[HMF]_{MIBK}/[HMF]_{Wasser}$ von 0,79 bevorzugt ist.

Die Extraktion mit MIBK in einem Zweiphasensystem ist die am häufigsten beschriebene Methode zur Trennung von HMF aus dem Reaktionsgemisch [67, 106]. Obwohl durch die Extraktion ein Teil des gebildeten HMFs aus der Reaktionsphase entfernt werden kann, bleibt aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von HMF eine signifikante Menge in der wässrigen Reaktionsphase zurück [107, 108]. Auch die Bildung von Emulsionen limitiert die Extraktion des HMFs [108, 109]. Da MIBK mischbar mit einer Reihe von Lösungsmitteln ist, muss die Reaktionsphase Wasser enthalten, damit die für die Extraktion notwendige Phasentrennung erfolgt [105]. Der Einsatz von nicht mit MIBK mischbare Lösungsmitteln (Diethanolamin, Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylenglykol) als Reaktionsphase für die HMF-Herstellung, bei denen eine Wasserzugabe für die Phasentrennung nicht erforderlich wäre, ist aufgrund der Reaktivität dieser Lösungsmittel nicht möglich. Eine aufwendige Aufarbeitung der Extraktionsphase (Aufkonzentrierung, Säulenchromatographie, Nachextrahieren) erschwert zusätzlich die Anwendbarkeit dieses Verfahrens [75].

DUMESIC et al. [68] patentierten im Jahr 2009 ein komplexes Verfahren für die HMF-Herstellung, die die Problematik der Produkttrennung über Extraktion verdeutlicht. Die Reaktionsphase bestand aus DMSO und Wasser und war mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) modifiziert (Verhältnis DMSO/Wasser 8/2 w/w und DMSO/Wasser:PVP 7:3 w/w), welches die Selektivität erhöhte. Als Katalysatorsäure wurde HCl verwendet. Die Extraktionsphase bestand aus einem Lösungsmittelgemisch von MIBK und 2-Butanol (Verhältnis MIBK/2-Butanol 7/3 w/w). Das Verhältnis von Reaktionsphase zu Extraktionsphase lag bei 1/2 g/g. Mit diesem System konnten sie den Verteilungskoeffizienten von HMF auf etwa eins erhöhen. Letztlich bestand die Extraktionsphase aber nur aus einer etwa 5%igen HMF-Lösung und die Aufreinigung der Reaktionsphase und Extraktionsphase erfordert einen hohen Verfahrensaufwand [75].

Eine Isolierung des HMFs aus DMSO-haltigen Lösungen könnte auch unter *Derivatisierung des HMFs* zu einem leichter flüchtigen, unzersetzt destillierbaren Derivat erfolgen. BICKER [110] patentierte dazu ein Verfahren zur Herstellung von Acetoxymethylfurfural. Das mehrstufige Verfahren erfordert jedoch einen zusätzlichen Chemikalienaufwand (Acetanhydrid, 4-Dialkylaminopyridin als Acetylierungskatalysator), was die spätere Aufreinigung der Reaktionsphase erschwert.

3.3.3.1 Adsorption

Ein aussichtsreiches Verfahren zur Abtrennung von HMF aus dem Reaktionsgemisch stellt die *selektive Adsorption* von HMF an einen geeigneten Adsorber dar.

Adsorptionsverfahren mit z. B. Aktivkohlen und Molekularsieben (Zeolithe) sind großtechnisch realisiert (Abluftreinigung, Trinkwassergewinnung, Reinigung bzw. Entfärbung von u. a. Glucosesirup) [111-113]. Das Verfahren beruht auf der Wechselwirkung einer Substanz mit der Oberfläche eines Adsorbers, die zu einer Anreicherung der Substanz (*Adsorbat*) auf dem Adsorber (*Adsorbens*) führt [114]. Im Falle rein physikalischer Wechselwirkungen (VAN-DER-WAALS-Kräfte) wird die Adsorption als *Physisorption* bezeichnet. Die Wechselwirkungskräfte sind schwach, so dass dieser Prozess leicht umkehrbar ist, d. h. durch Desorption kann die Substanz unverändert vom Adsorber entfernt werden. Stärkere Wechselwirkungen (elektrostatische Wechselwirkung, Wasserstoffbrückenbindungen, Polarisierung) können zur Ausbildung chemischer Bindungen zwischen der adsorbierenden Substanz und dem Adsorber führen. In diesem Fall wird die Adsorption als *Chemisorption* bezeichnet. Typischerweise ist eine Physisorption der Chemisorption vorgelagert. Die Chemisorption ist irreversibel bzw. kann nur durch erhöhte Energiezufuhr umgekehrt werden und führt häufig nicht zu einer Anreicherung der Substanz an der Oberfläche, sondern ist in der Regel Teil einer chemischen Reaktion (heterogene Katalyse) oder Dissoziationsreaktion unter Bildung neuer Substanzen.

Die Physisorption ist wenig selektiv. Eine selektive Adsorption bei der Physisorption kann nur bei stärkerer physikalischer Wechselwirkung einer Substanz gegenüber einer anderen vorliegen. Ähnlich ist es bei der Chemisorption, sofern mehrere Substanzen eine Bindung zum Adsorbens eingehen können. In der heterogenen Katalyse kann jedoch eine solche Co-Adsorption gewünscht sein, wobei die adsorbierten Spezies miteinander reagieren. Für die Isolierung von HMF ist es jedoch wünschenswert, dass die Adsorption nur durch rein physikalische Wechselwirkungen erfolgt, so dass es vom Adsorber entfernt werden kann. Weiterhin sollte der Adsorber selektiv zu HMF sein.

Der Adsorptionsvorgang ist ein Gleichgewichtsprozess, d. h. im stationären Zustand stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Adsorbatmolekülen in der fluiden Phase (Gas, Flüssigkeit) und an der Grenzfläche zum Adsorbens ein [115]. Da die Adsorption zu einem stabilen, energieärmeren Zustand des Systems führt, ist sie ein exothermer Vorgang, wodurch bei Erhöhung der Temperatur die Adsorptionskapazität des Adsorbers verringert wird und weniger Teilchen adsorbieren. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens ab. Sofern nur eine adsorbierende Substanz im System vor-

liegt, kann das Gleichgewicht durch die Parameter Partialdruck (bzw. Konzentration) der Substanz, Beladung und Temperatur vollständig beschrieben werden. Falls mehrere adsorbierbare Komponenten nebeneinander vorliegen, so konkurrieren diese um die vorhandenen aktiven Zentren (= Stelle, an der die Adsorption stattfindet) des Adsorbers (*konkurrierende Adsorption*). Dabei verdrängen die besser adsorbierbaren Substanzen die vergleichsweise schlechter adsorbierbaren Komponenten von ihren Adsorptionsplätzen. Die Lage des Gleichgewichts jeder einzelnen Komponente hängt dadurch zusätzlich von der Gleichgewichtslage aller anderen Substanzen ab.

Das Adsorptionsgleichgewicht für eine konstante Temperatur wird durch Auftragung der Beladung X im Gleichgewichtszustand gegen den Gleichgewichts-Partialdruck p_A (bzw. Konzentration c_A) der adsorbierenden Substanz als Adsorptionsisotherme beschrieben (*Abbildung 3-7*). Darüber hinaus kann die Abhängigkeit der Beladung von der Temperatur bei konstantem Partialdruck (Konzentration) in Adsorptionsisobaren dargestellt werden. Isosteren, d. h. Linien konstanter Beladung, ergeben sich bei Auftragung des Partialdruckes gegen die Temperatur. Diese Form der Darstellung hat jedoch in der Praxis kaum Bedeutung.

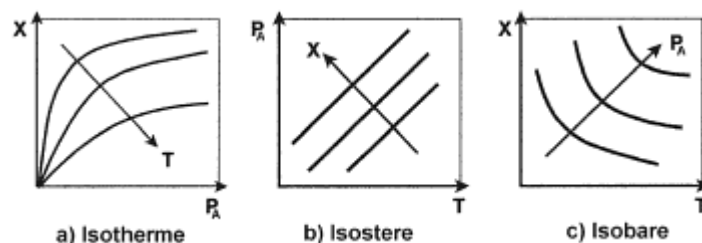


Abbildung 3-7. Darstellung von Adsorptionsgleichgewichten, aus [115].

Für die theoretische Beschreibung der Isothermen existieren mehrere Modelle mit unterschiedlichen Geltungs- und Genauigkeitsbereichen [114, 116, 117]. Als Beispiel seien die bekanntesten Isothermen nach HENRY, FREUNDLICH, LANGMUIR und BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) beschrieben. Da die Adsorption in flüssiger Phase erfolgen soll, werden die Modell-Isothermen mit der Konzentration des Adsorbats anstatt dessen Partialdruckes beschrieben.

HENRY-Isotherme

Die einfachste Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes folgt nach HENRY (*Gleichung 3-1*).

$$X = K_H c_{A,GG}$$

Gleichung 3-1. HENRY-Isotherme, X = Beladung (g g^{-1}), $c_{A,GG}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}), K_H = HENRY-Verteilungskoeffizient (L g^{-1}).

Die HENRY-Isotherme ist eine Ein-Parameter-Gleichung und geht davon aus, dass alle Adsorptionsplätze besetzt werden können und diese energetisch gleichwertig sind. Weiterhin existieren nach HENRY keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen, so dass ein ideales lineares Adsorptionsverhalten vorliegt, bei dem die Beladung direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration der adsorbierenden Substanz ist. Im Gleichgewicht ist die Beladung dann nur von der HENRY-Konstante abhängig. Derartige lineare Isothermen treten auf, wenn die Konzentration der adsorbierenden Substanz sehr gering ist [118]. In *Abbildung 3-8* sind beispielhaft HENRY-Adsorptionsisothermen dargestellt.

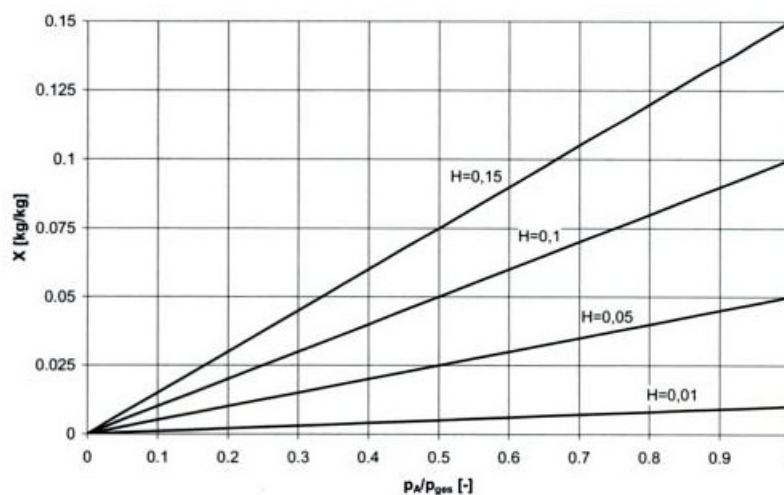


Abbildung 3-8. Henry-Isothermen und typische Henry-Koeffizienten H , aus [119].

LANGMUIR-Isotherme

Die LANGMUIR-Isotherme ist entgegen der HENRY-Isotherme eine Zwei-Parameter-Gleichung und geht von folgenden Annahmen aus [114]:

1. Es bilden sich nur monomolekulare Schichten.
2. Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen mit einer definierten Zahl aktiver Zentren.
3. Alle aktiven Zentren sind energetisch gleichwertig.
4. Es finden keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen statt.

In Gleichung 3-2 ist die Gleichung der LANGMUIR-Isotherme beschrieben.

$$X = \frac{X_{\max} K_L c_{A,GG}}{1 + K_L c_{A,GG}} \quad ; \quad K_L = \frac{k_A}{k_D}$$

Gleichung 3-2. LANGMUIR-Isotherme, X = Beladung (g g^{-1}), X_{\max} = maximale Beladung bei monomolekularer Bedeckung, K_L = LANGMUIR-Gleichgewichtskonstante (L g^{-1}), $c_{A,GG}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}), k_A = Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, k_D = Geschwindigkeitskonstante der Desorption.

In Abbildung 3-9 sind beispielhaft LANGMUIR-Adsorptionsisothermen dargestellt.

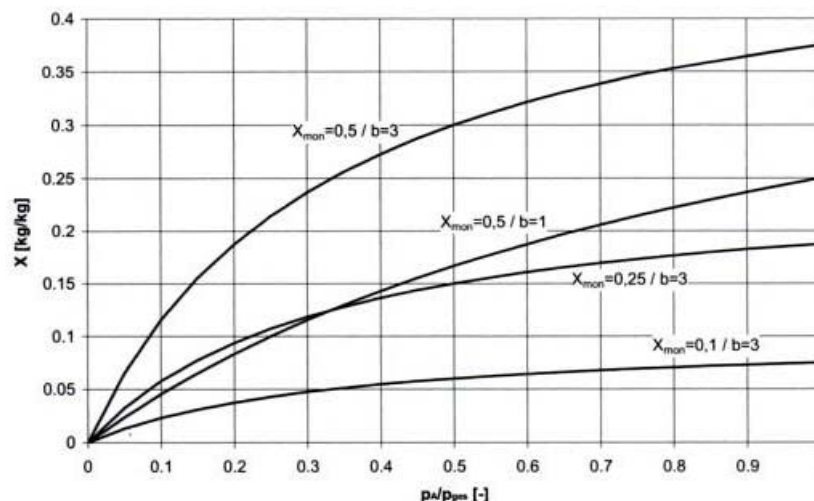


Abbildung 3-9. LANGMUIR-Adsorptionsisothermen mit typischen Parametern X_{mon} (Beladung bei monomolekularer Bedeckung) und b (Gleichgewichtskonstante), aus [119].

Die LANGMUIR-Adsorptionsisotherme zeigt einen proportionalen Anstieg für kleine Werte von $c_{A,GG}$ ($c_{A,GG} \ll 1$) und geht dann in die HENRY-Isotherme über [120]. Für große Werte von $c_{A,GG}$ ($c_{A,GG} \gg 1$) verläuft die Isotherme dagegen asymptotisch. Die LANGMUIR-Gleichgewichtskonstante K_L beschreibt die Affinität der adsorbierenden Substanz zur Oberfläche des Adsorbens [121].

FREUNDLICH-Isotherme

Die FREUNDLICH-Isotherme ist eine rein empirische Zwei-Parameter-Gleichung und wird u. a. für die Beschreibung der Flüssigphasenadsorption an Aktivkohle verwendet [118]. Die FREUNDLICH-Isotherme ist jedoch nur im Bereich niedriger Konzentrationen gültig, da eine maximale Beladung nicht berücksichtigt wird. Dies führt zu einem stetigen Anstieg der Beladung mit zunehmender Konzentration.

In *Gleichung 3-3* ist die Gleichung der FREUNDLICH-Isotherme beschrieben.

$$X = K_F c_{A,GG}^{n_F}$$

Gleichung 3-3. FREUNDLICH-Isotherme, X = Beladung (g g^{-1}), K_F = FREUNDLICH-Koeffizient (L g^{-1}), $c_{A,GG}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}), n_F = FREUNDLICH-Parameter.

Der FREUNDLICH-Koeffizient K_F beschreibt die Affinität der adsorbierenden Substanz zur Oberfläche des Adsorbers [121]. Ist der FREUNDLICH-Parameter, der die Krümmung der Adsorptionsisothermen definiert, $n_F = 1$, so geht die FREUNDLICH-Gleichung in die HENRY-Gleichung (*Gleichung 3-1*) über und die Adsorptionsisotherme ist linear. Für $n_F < 1$ ist die Adsorptionsisotherme konkav gekrümmt und mit zunehmender Konzentration der adsorbierenden Substanz folgt eine geringere Affinität zur Oberfläche des Adsorbers. Umgekehrt ist es für $n_F > 1$. Die Adsorptionsisotherme ist konvex gekrümmt und mit zunehmender Konzentration der adsorbierenden Substanz folgt eine ansteigende Bindungsstärke zum Adsorber.

In *Abbildung 3-10* sind beispielhaft FREUNDLICH-Isothermen dargestellt.

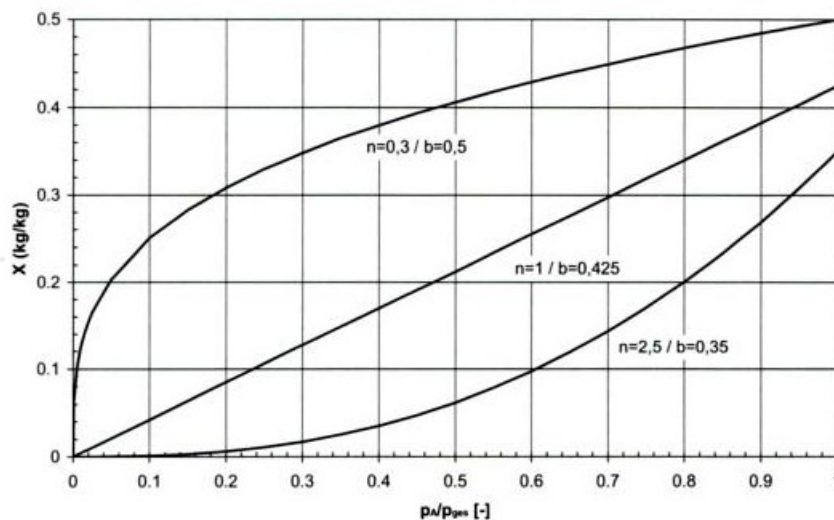


Abbildung 3-10. FREUNDLICH-Isotherme mit typischen Parametern n (FREUNDLICH-Parameter) und b (FREUNDLICH-Koeffizient), aus [119].

BET-Isotherme

Die BET-Isotherme erweitert die LANGMUIR-Isotherme unter Berücksichtigung einer Mehrschichtenadsorption und ist charakteristisch bei Adsorption durch Physisorption [120, 122]. Daraus folgt, dass bei stetiger Erhöhung des Partialdruckes (der Konzentration) keine Sättigung eintritt, sondern die Beladung immer weiter ansteigt. Der Übergang von monomolekularer zu mehrschichtiger Beladung zeigt sich im BET-Diagramm als Wendepunkt im Kurvenverlauf.

In *Gleichung 3-4* ist die Gleichung der BET-Isotherme beschrieben.

$$X = \frac{X_{\max} K_{\text{BET}} c_{\text{A,GG}}}{(c_{\text{Sat}} + (K_{\text{BET}} - 1) c_{\text{A,GG}}) \left(1 - \frac{c_{\text{A,GG}}}{c_{\text{Sat}}}\right)}$$

Gleichung 3-4. BET-Adsorptionsisotherme, X = Gleichgewichtsbeladung (g g^{-1}), X_{\max} = maximale Beladung bei monomolekularer Bedeckung (g g^{-1}), K_{BET} = BET-Konstante, $c_{\text{A,GG}}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}), c_{Sat} = Sättigungskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}).

In *Abbildung 3-11* ist beispielhaft der Verlauf einer BET-Isotherme dargestellt.

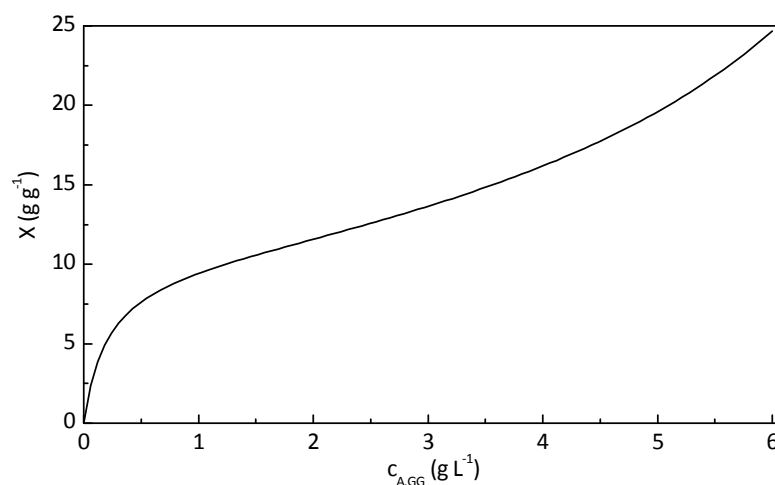


Abbildung 3-11. Verlauf einer BET-Isotherme mit $K_{\text{BET}} = 50$, $X_{\max} = 10$ und $c_{\text{Sat}} = 10$.

Die BET-Isotherme wird typischerweise zur Bestimmung der spezifischen (inneren) Oberfläche von Festkörpern verwendet [114, 117].

Für die Adsorption der HMF-Hydrolyseprodukte Ameisensäure und Lävulinsäure an einen Ionenaustauscher zeigten LIU et al. [123], dass das *SIPS-Modell*, eine Kombination aus LANGMUIR- und FREUNDLICH-Isotherme, die beste Näherung für die Adsorption der Einzelsubstanzen liefert. Die Gleichung der SIPS-Isothermen ist in *Gleichung 3-5* dargestellt.

$$X = \frac{X_{\max} K_S c_{A,GG}^{n_s}}{1 + K_S c_{A,GG}^{n_s}}$$

Gleichung 3-5. Adsorptionsisotherme nach dem SIPS-Modell, X = Beladung (g g^{-1}), X_{\max} = maximale Adsorptionskapazität bei monomolekularer Bedeckung (g g^{-1}), K_S = SIPS-Gleichgewichtskonstante (L g^{-1}), $c_{A,GG}$ = Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats (g L^{-1}), n_s = Heterogenitäts-Parameter.

Die SIPS-Isotherme verläuft für hohe Konzentrationen ($K_S c_{A,GG}^{n_s} \gg 1$), wie die Langmuir-Isotherme, asymptotisch gegen einen Sättigungsgrenzwert [117]. Sie geht jedoch bei niedrigen Konzentrationen ($K_S c_{A,GG}^{n_s} \ll 1$) nicht in die HENRY-Isotherme, sondern in die FREUNDLICH-Isotherme über.

Technisch relevante Adsorbentien können in drei Klassen eingeteilt werden [115]:

1. Kohlenstoffhaltige, wie z. B. Aktivkohle, Kohlenstoffmolekularsiebe
2. Oxidische, wie z. B. Kieselgele, Molekularsiebe, Aktivbleicherde
3. Polymere, wie z. B. Adsorberharze

Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer inneren spezifischen Oberfläche (auch *BET-Oberfläche* genannt) und dem Porenvolumen. In *Tabelle 3-2* sind Kenndaten einiger technisch relevanter Adsorbentien beschrieben.

Tabelle 3-2. Kennwerte einiger technisch relevanter Adsorbermaterialien, aus [115].

Bezeichnung	Porenvolumen (Mikro-/Makro-) / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Oberfläche	Porendurchmesser / nm
Aktivkohle	0,3-0,5 / 0,5-1,0	1000-1500		1,5-2,5 ^a
Aktivkohle, engporig	0,25-0,4 / 0,4-0,5	600-1000		1,5-2,5 ^a
Kieselgel, engporig	0,35-0,45 / < 0,1	600-850		2-3 ^b
Kieselgel, weitporig	0,3-0,45 / 0,05-0,1	250-350		8-12,5 ^b
Molekularsieb	0,25-0,3 / 0,3-0,4	500-1000		0,3-1 ^c
Adsorberharz	n. a.	750		1-400 ^d

^a aus [124], ^b aus [125], ^c aus [126], ^d aus [115].

Die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen sind entscheidend für das Adsorptionsverhalten. In den Mikroporen (Porengröße: < 2 nm) findet die Adsorption statt, während Meso- und Makroporen (Porengröße: 2,0-50 nm; > 50 nm) dem Transport der zu adsorbierenden Komponenten dienen. Die Größe der Oberfläche des Materials

bestimmt dabei die Adsorptionskapazität: Je größer die Oberfläche, desto mehr Substanz kann adsorbiert werden.

Das vielfältigste und technisch am häufigsten angewandte Adsorbermaterial stellt Aktivkohle dar (*Abbildung 3-2*) [127]. Es dient als Adsorptionsmittel sowohl zur Reinigung von Abwässern und Luft und zur Entfärbung und Geruchsneutralisierung als auch zur Rückgewinnung von Lösungsmitteln. Weiterhin wird es als Katalysatorträgermaterial und Katalysator verwendet.

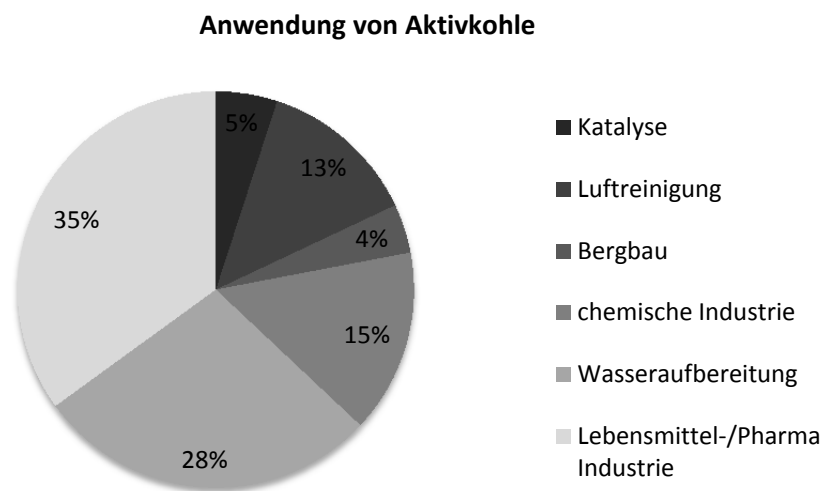


Abbildung 3-12. Anwendungsbereiche für Aktivkohle, nach [127].

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Aktivkohlen dienen kohlenstoffhaltige Materialien, wie z. B. Holz, Torf, Holzkohle, Steinkohle und Nussschalen [115]. In jüngster Zeit werden auch Abfallprodukte aus der Land- und Forstwirtschaft als Ausgangsstoffe für die Aktivkohleherstellung diskutiert [128]. Je nach gewünschter Form wird die Aktivkohle durch chemische Aktivierung oder durch Gasaktivierung hergestellt. Bei der Gasaktivierung wird bereits verkohltes Material eingesetzt, welches bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C mit Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf vergast wird. Die Temperatur und die Dauer der Gaseinwirkung bestimmen die Porengröße und Porenverteilung der gebildeten Aktivkohle. In der Regel werden durch Gasaktivierung mikroporöse Aktivkohlen mit großer innerer Oberfläche erzeugt. Die chemische Aktivierung erfolgt dagegen bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C mit einem *Aktivierungsmittel* (Phosphorsäure, Zinkchlorid, Schwefelsäure). Bei dieser Methode entstehen hauptsächlich Aktivkohlen mit großem Porenvolumen, die sich insbesondere für die Entfärbung von Flüssigkeiten eignen [129]. VAN ASBECK et al. [113] zeigten, dass für die Adsorption von HMF Gas-aktivierte Aktivkohlen besser geeignet sind als chemisch-aktivierte Aktivkohlen.

Polare organische Moleküle, wie Hydroxymethylfurfural, werden auf der Aktivkohle an den *aktiven Zentren* (saure und basische Oberflächenoxide) adsorbiert [115]. Dabei bindet die Aktivkohle diese mit hohen Bindungsenergien, wodurch eine hohe Beladung bereits bei niedrigen Fluidkonzentrationen ermöglicht wird.

VINKE und VAN BEKKUM [130] beschrieben ein Verfahren zur In-situ-Adsorption von HMF an Aktivkohlen im Batch-Betrieb und im kontinuierlichen Betrieb. Im Batch-Betrieb erhielten sie bei Dehydratisierung einer $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ wässrigen Fructose-Lösung mit $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ HCl, bei 90°C Reaktionstemperatur und mit 20 g Adsorber (Norit ROX) 60 % HMF-Selektivität bei 72 % Fructose-Umsatz. Die Adsorption von HMF führte somit zu einer etwa 20%igen Erhöhung der Selektivität im Vergleich zur Durchführung der Reaktion ohne Adsorber. Durch den im Vergleich zur Reaktion ohne Adsorber 80%igen höheren Umsatz an Fructose werden HMF-Ausbeuten von 43 % erreicht. Ähnliche Werte erhielten sie unter Verwendung von sauren Ionenaustauschern (Lewatit OC 1052). Im kontinuierlichen Verfahren erhielten sie unter gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls analoge Werte. Durch Erhöhung der Menge des Aktivkohle-Adsorbers auf 22,5 g konnten sie im kontinuierlichen Betrieb 66 % HMF-Selektivität bei 77 % Fructose-Umsatz erhalten. Die Desorption von HMF erfolgte durch Extraktion mit Ethanol bei 60°C . In zuvor durchgeführten Desorptionsexperimenten zeigten sie, dass so etwa 90 % HMF zurückgewonnen werden können.

Bei einer Desorption mit Ethanol kann es durch Reaktion von HMF mit Ethanol zur Bildung von Ethoxymethylfurfural (*EMF*) kommen [131]. Daher könnten andere Desorptionsmittel, wie z. B. Aceton, geeigneter sein [108].

TSAPATSIS et al. [132] untersuchten ebenfalls die Adsorption von HMF an verschiedenen Aktivkohlen in DMSO als Lösungsmittel. Sie führten die Adsorption im Gegensatz zu VINKE und VAN BEKKUM jedoch nicht als In-situ-Adsorption durch, sondern untersuchten diese mit definierten Mischungen von HMF und Fructose ohne Katalysator bei Raumtemperatur. Die Adsorption von HMF in DMSO war deutlich geringer als in Wasser. Die Autoren beschrieben weiterhin, dass bei Verwendung von Zeolithen als Adsorber in DMSO keine Adsorption von HMF erfolgt und zeigten somit den Vorteil der Verwendung von Aktivkohlen als Adsorbentien.

3.4 Sulfolan

Das organische Lösungsmittel Sulfolan wurde erstmals 1916 in der Literatur erwähnt. Es zeichnete sich durch eine außergewöhnliche chemische und thermische Stabilität (bis 220°C) und durch ungewöhnliche Lösungsmiteleigenschaften aus [133]. Ab 1959 wurde es aus Butadien und Schwefeldioxid und anschließender Hydrierung großindustriell hergestellt (Shell Oil Company).

Das wasserlösliche, hochsiedende, dipolar-aprotische Lösungsmittel Sulfolan (*Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid*) ist ein kugelförmiges Molekül mit einer mäßig hohen Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon = 43,3$ bei 30 °C) und einem hohen Dipolmoment ($D = 4,7$ bei 30 °C) [134]. Bei 30 °C weist Sulfolan eine hohe Viskosität von 10,5 mPa s auf.

In der Industrie hat Sulfolan ein breites Anwendungsspektrum [133, 135]. Hauptsächlich wird es als Lösungsmittel zur Extraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol) aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt (*Shell-Sulfolan-Prozess*). Weiterhin wird es in großen Mengen zur Entfernung saurer Komponenten, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdioxid, aus Gasen verwendet. Aufgrund seiner Löslichkeit für eine Reihe von Polymeren (z. B. Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid) wird es in Faserspinnprozessen eingesetzt. Für Nylon, Cellulose und Cellulose-Ester wird Sulfolan als Weichmacher verwendet, um die Flexibilität zu verbessern und die Dehnbarkeit des Polymers zu erhöhen. Andere Anwendungsbereiche von Sulfolan liegen in elektronischen und elektrischen Anwendungen, Textilfarbstoffen und katalytischen Prozessen.

3.4.1 Lösungsmittleigenschaften

Für die Auswahl eines Lösungsmittels für einen bestimmten Prozess ist ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften der in Betracht kommenden Lösungsmittel, wie z. B. Schmelzpunkt, Siedepunkt und Viskosität, notwendig [136]. Um jedoch auch ein Verständnis dafür zu bekommen wie gut sich die Substrate und Produkte im Lösungsmittel lösen und um Rückschlüsse auf Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den gelösten Verbindungen führen zu können, ist die Betrachtung der Polarität des Lösungsmittels erforderlich. Die Polarität eines Lösungsmittels ist schwierig zu quantifizieren, so dass mehrere Methoden, basierend auf physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel, wie z. B. Dielektrizitätskonstante sowie Elektronenpaar-Akzeptor- und Elektronenpaar-Donor-Fähigkeit, entwickelt wurden, um die Polarität zu beurteilen.

In *Tabelle 3-3* sind einige Lösungsmittleigenschaften für Wasser, DMSO und Sulfolan zum Vergleich beschrieben.

Die Elektronenpaar-Akzeptor-Fähigkeit (LEWIS-Acidität bzw. Elektrophilie) des Lösungsmittels ist nach Gutmann definiert als Akzeptorzahl des Lösungsmittels. Mit der Donorzahl des Lösungsmittels lassen sich Rückschlüsse auf die Elektronenpaar-Donor-Fähigkeit (LEWIS-Basizität bzw. die Nukleophilie) des Lösungsmittels ziehen.

Tabelle 3-3. Dipolmoment (μ), Dielektrizitätskonstante (ϵ_r), normalisierte Donorzahl (DN^N), Akzeptorzahl (AN) für Wasser, DMSO und Sulfolan, [136-138].

Lösungsmittel	$\mu / 10^{-30} \text{ C m}$	ϵ_r	DN^N	AN
Wasser	5,9	78,3	0,46	54,8
DMSO	13,5	46,5	0,77	19,3
Sulfolan	15,7	43,3	0,38	19,2

Zur Beschreibung der Lösungsmittelpolaritäten sind zudem die empirischen *Kamlet-Taft-Parameter* geeignet. Diese sind zum Vergleich für Wasser, DMSO und Sulfolan in *Tabelle 3-4* beschrieben.

Tabelle 3-4. Kamlet-Taft-Parameter für Wasser, DMSO und Sulfolan, α = Wasserstoffbrücken-Acidität, β = Wasserstoffbrücken-Basizität, π^* = Dipolanteil/Polarisierbarkeit, [136, 138].

Lösungsmittel	α	β	π^*
Wasser	1,17	0,47	1,09
DMSO	0,00	0,76	1,00
Sulfolan	0,00	0,39	0,90

Der Parameter α ist ein Maß für die Eigenschaft des Lösungsmittels als Wasserstoffbrücken-Donor (HBD) zu wirken, während der Parameter β ein Maß für die Wasserstoffbrücken-Akzeptor (HBA) Fähigkeit des Lösungsmittels darstellt. Ein Maß für die allgemeine Polarisierbarkeit des Lösungsmittels wird durch den Parameter π^* beschrieben.

Sulfolan und DMSO weisen neben strukturellen Ähnlichkeiten (*Abbildung 3-13*) ähnliche Dielektrizitätskonstanten und Dipolmomente auf [134]. Dagegen unterscheiden sich Sulfolan und DMSO hinsichtlich ihrer LEWIS-Basizität und in ihrer Eigenschaft als Wasserstoffbrücken-Akzeptor zu fungieren. Sulfolan wird daher auch als *protophobes aprotisches Lösungsmittel* und DMSO als *protophiles aprotisches Lösungsmittel* bezeichnet.

Das Lösungsmittel Wasser ist ein polar-protisches Lösungsmittel und kann entgegen der beiden organischen Lösungsmittel Sulfolan und DMSO sowohl als Wasserstoffbrücken-Donor als auch als Wasserstoffbrücken-Akzeptor wirken [139]. Aufgrund seiner im Vergleich zu Sulfolan und DMSO hohen Dielektrizitätskonstanten können ionische Verbindungen in Wasser leicht dissoziieren.

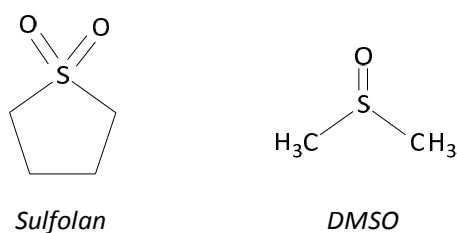


Abbildung 3-13. Schematische Darstellung der Lösungsmittel Sulfolan und DMSO.

Weitere physikalische Lösungsmittleigenschaften von Wasser, DMSO und Sulfolan sind vergleichend in *Tabelle 3-5* dargestellt.

Tabelle 3-5. Physikalische Eigenschaften von Wasser, DMSO und Sulfolan [134, 140, 141].

Lösungsmittel	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C	Dyn. Viskosität ¹ / mPa s	Dichte ¹ / g cm ³
Wasser	0	100	0,89	0,997
DMSO	18,5	189	1,99	1,095
Sulfolan	27,4	287	10,3 ³⁰	1,26 ³⁰

¹ Daten bei 25 °C, andere Temperaturen sind hochgestellt dargestellt.

Die Unterschiede in den Lösungsmittleigenschaften von Sulfolan gegenüber DMSO und Wasser könnten zu unterschiedlichen Wechselwirkungen von Sulfolan mit den bei der HMF-Herstellung verwendeten Substanzen (Edukt, Katalysator, Produkte, Zwischenprodukte) führen. Dies könnte eine Auswirkung auf die resultierende HMF-Ausbeute haben.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Eingesetzte Lösungsmittel für die Reaktionen

Die durchgeführten Experimente wurden mit den Lösungsmitteln Sulfolan, DMSO und Wasser durchgeführt als auch mit wässrigen Mischungen von Sulfolan sowie DMSO.

Sulfolan hat einen Schmelzpunkt von 27,4 °C. Es wurde daher während des Versuchszeitraums in einem Trockenschrank bei 30 °C gelagert, um es in flüssiger Phase einsetzen zu können.

4.2 Vergleichsversuche mit Sulfolan und DMSO

Die Versuche wurden unter Atmosphärendruck in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor mit drei Reaktorkammern durchgeführt. Das maximale Volumen jeder Reaktorkammer war ca. 20 mL. Daher betrug das eingesetzte Gesamtvolumen an Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch je 15 mL. Für die Temperierung des Glasreaktors wurde ein Thermostat verwendet. Die Durchmischung der jeweiligen Reaktionslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

In *Abbildung 4-1* ist die verwendete Versuchsanordnung dargestellt.

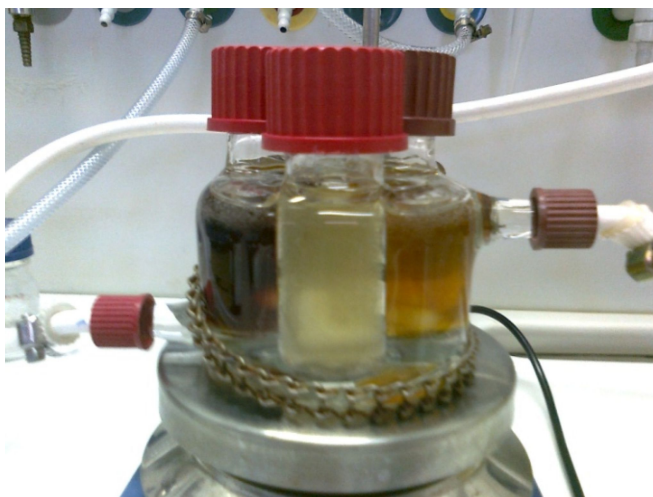


Abbildung 4-1. Versuchsanordnung bei den Vergleichsversuchen mit Sulfolan und DMSO.

Die im *Kapitel 4.2* beschriebenen Versuche wurden zu Vergleichszwecken sowohl mit Sulfolan und als auch mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. Reaktionsführung

und Reaktionsbedingungen waren im jeweiligen Versuch identisch, so dass im Folgenden die Versuchsdurchführungen nur für Sulfolan beschrieben sind.

4.2.1 Dehydratisierung von Fructose

Die Experimente wurden, sofern nicht anders beschrieben, nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

In die Reaktorkammer wurden 15 mL Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Fructose in die Reaktorkammer gegeben. Nach der Temperierung der Lösung auf die entsprechende Reaktionstemperatur wurde ein definiertes Volumen Katalysatorsäure zur Reaktionslösung gegeben. Über den Versuchszeitraum (3 h) wurden Proben der Reaktionslösung entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur späteren Probenvorbereitung für die Analytik wurden die Proben in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.2.1.1 Test der Katalysatorsäure

Diese Versuchsreihe wurde nur mit Sulfolan durchgeführt, da zunächst eine geeignete Säure für die Dehydratisierung in Sulfolan ermittelt werden sollte, die dann als Standardkatalysatorsäure für folgende Versuche eingesetzt werden sollte.

Die Untersuchungen nach der geeigneten Katalysatorsäure wurden nach den in *Tabelle 4-1* beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tabelle 4-1. Reaktionsbedingungen bei der Untersuchung nach der geeigneten Katalysatorsäure.

Katalysatorsäure	konz. HCl	konz. H ₂ SO ₄	konz. H ₃ PO ₄
Katalysatormenge	0,945 mL (\triangleq 1,125 g)	0,310 mL (\triangleq 0,570 g)	0,258 mL (\triangleq 0,441 g)
Lösungsmittel	Sulfolan	Sulfolan	Sulfolan
Wasserzusatz*	-	0,697 mL	0,645 mL
Fructose-Menge	1,91 g	1,91 g	1,91 g
Fructose-Konzentration	665 mmol L ⁻¹	662 mmol L ⁻¹	667 mmol L ⁻¹
Temperatur	60 °C	60 °C	60 °C

* Durch Zugabe von Wasser bei Verwendung von Schwefelsäure und Phosphorsäure wurde sichergestellt, dass die Wassermengen annähernd identisch sind. Es wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Durch die geringfügig unterschiedlichen Volumen an zugegebener Säure und Wasser verändert sich die Fructose-Konzentration leicht (*Tabelle 4-1*). Da die Abweichung

unter 1 % liegt wird davon ausgegangen, dass dies keinen Einfluss auf die Gesamtreaktion nimmt.

4.2.1.2 Untersuchung der Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan/Wasser

Die Untersuchung der Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und in Sulfolan-Wassergemischen wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Es wurden insgesamt 10 mL des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches (vgl. *Tabelle 4-2*) in die Reaktorkammer vorgelegt. Anschließend erfolgte die Temperierung der Lösung auf die entsprechende Temperatur (30 °C, 60 °C). Dann wurden 10 g Fructose dazugegeben. Die Lösung wurde 30 Minuten intensiv gerührt. Bei den Versuchen mit 30 °C Versuchstemperatur wurden Proben der klaren, überstehenden Lösung entnommen und zweimal im Verhältnis 1:10 für die HPLC Analytik mit dem Eluenten verdünnt. Bei 60 °C Versuchstemperatur wurden je 1 mL Probenvolumen aus der klaren, überstehenden Lösung bei 60 °C entnommen und auf je 10 mL mit Millipore-Wasser (Verdünnungsverhältnis 1:10) verdünnt. Für die HPLC Analytik wurden die Proben anschließend 1:10 mit dem Eluenten verdünnt.

Tabelle 4-2. Verwendete Lösungsmittelvolumen bei der Untersuchung der Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan/Wasser.

Sulfolan/Wasser / v/v	Sulfolan / mL	Wasser / mL
100/0	10	0
95/5	9,5	0,5
90/10	9	1
80/20	8	2
70/30	7	3
60/40	6	4

4.2.1.3 Untersuchung des Einflusses der Wassermenge auf die HMF-Ausbeute

Bei den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses der Wassermenge sind die in *Tabelle 4-3* angegebenen Volumen an Sulfolan und Wasser eingesetzt worden. Als Katalysatorsäure wurde konzentrierte HCl mit einem Volumen von 0,945 mL verwendet. Die eingesetzte Fructose-Menge betrug 1,91 g (665 mmol L⁻¹). Die Reaktionstemperatur war 60 °C.

Tabelle 4-3. Verwendete Volumen an Sulfolan und Wasser (Angaben ohne Wasser aus der konz. HCl) bei der Untersuchung des Einflusses der Wassermenge auf die HMF-Ausbeute.

Sulfolan/Wasser / v/v	Sulfolan / mL	Wasser / mL
100/0	15	0
95/5	14,25	0,75
90/10	13,5	1,5
80/20	12	3
70/30	10,5	4,5
60/40	9	6

4.2.1.4 Untersuchung des Einflusses der Fructose-Menge

Die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Fructose-Menge sind mit einem Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v als Lösungsmittel durchgeführt worden. Als Katalysatorsäure wurde konzentrierte HCl (37 Gew.-%) mit einem Volumen von 0,945 mL verwendet. Die Reaktionstemperatur war 60 °C. Es wurden die in *Tabelle 4-4* beschriebenen Fructose-Mengen eingesetzt.

Tabelle 4-4. Eingesetzte Fructose-Mengen in g und umgerechnet in mmol L⁻¹ bei der Untersuchung des Einflusses der Fructose-Konzentration.

Fructose / g	Fructose / mmol L ⁻¹
0,19	66
0,38	132
0,95	330
1,91	665
3,8	1323
5,7	1984

4.2.2 HMF-Herstellung aus Difructoseanhydrid (DFA III)

Die Reaktionsführung bei der HMF-Herstellung aus DFA III entsprach der bei der Dehydratisierung von Fructose (vgl. *Kapitel 4.2.1*).

Es wurden die in *Tabelle 4-5* beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

Tabelle 4-5. Reaktionsbedingungen bei der HMF-Herstellung aus DFA III in Sulfolan.

Lösungsmittel	Sulfolan
Menge DFA III	1,7 g (330 mmol L^{-1})
Katalysator /-menge	konz. HCl (37 Gew.-%) / 0,945 mL
Temperatur	60 °C

4.2.3 Dehydratisierung von Glucose

Die Reaktionsführung bei der Dehydratisierung von Glucose entsprach der bei Dehydratisierung von Fructose (vgl. *Kapitel 4.2.1*). Es wurden die in *Tabelle 4-6* beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

Tabelle 4-6. Reaktionsbedingungen bei der Dehydratisierung von Glucose im Sulfolan-Wasser-Gemisch.

Lösungsmittel	Sulfolan/Wasser 80/20 v/v
Glucose-Menge	2,09 g Glucose-Monohydrat ($\triangleq 665 \text{ mmol L}^{-1}$ Glucose)
Katalysator /-menge	konz. HCl (37 Gew.-%) / 0,945 mL
Temperatur	60 °C

4.2.4 HMF-Herstellung aus Saccharose

Die Reaktionsführung bei der HMF-Herstellung aus Saccharose entsprach der bei der Dehydratisierung von Fructose (vgl. *Kapitel 4.2.1*). Es wurden die in *Tabelle 4-7* beschriebenen Reaktionsbedingungen verwendet.

Tabelle 4-7. Reaktionsbedingungen bei der HMF-Herstellung aus Saccharose im Sulfolan-Wasser-Gemisch.

Lösungsmittel	Sulfolan/Wasser 80/20 v/v
Saccharose-Menge	3,62 g (663 mmol L^{-1})
Katalysator /-menge	konz. HCl (37 Gew.-%) / 0,945 mL
Temperatur	60 °C

4.2.5 Abtrennung von HMF durch Adsorption

Die Experimente zur Untersuchung der Abtrennung von HMF aus den reinen Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO wurden in einem 100 mL Becherglas bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Durchmischung der jeweili-

gen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern. Als Adsorbermaterial wurde die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 verwendet und wie erhalten eingesetzt.

Die Versuche wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Es wurden 25 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Sulfolan, DMSO) vorgelegt. Anschließend wurde die entsprechende Menge HMF im Lösungsmittel gelöst. Zur HMF-Lösung wurden 2 g Aktivkohle dazugegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben der Versuchslösung vor Zugabe der Aktivkohle und bei Versuchsende entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert. Die Aktivkohle wurde über eine Fritte (Pore 4) filtriert, mit 250 mL Wasser gewaschen und feucht zu 50 mL Aceton in ein 100 mL Rundkolben gegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle erneut über eine Fritte (Pore 4) filtriert und ungewaschen noch einmal zu 50 mL Aceton (frisches Aceton) gegeben. Es wurde erneut eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben der jeweiligen Aceton-Lösung bei Versuchsende entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Es wurden die in *Tabelle 4-8* beschriebenen HMF-Mengen verwendet.

Tabelle 4-8. Für die Untersuchung der Abtrennung von HMF aus Sulfolan und DMSO durch Adsorption verwendete HMF-Mengen.

HMF / g	HMF. / mmol L ⁻¹
0,32	100
0,94	300
1,54	500

4.3 Versuche mit DMSO als Lösungsmittel

4.3.1 HMF-Herstellung aus Saccharose

Für die Durchführung der Versuche wurde, sofern nicht anders beschrieben, die in *Kapitel 4.2* beschriebene Versuchsanordnung verwendet.

4.3.1.1 Einfluss der Saccharose-Konzentration

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

In die Reaktorkammer wurden 15 mL DMSO vorgelegt. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Saccharose dazugegeben. Nach der Temperierung der Lösung

auf 60 °C Reaktionstemperatur und Lösung der Saccharose wurden 0,945 mL konzentrierte HCl (37 Gew.-%) zur Reaktionslösung gegeben. Über den Versuchszeitraum wurden Proben der Reaktionslösung entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur späteren Probenvorbereitung für die Analytik wurden die Proben in Reaktionsgefäßen gelagert.

Es wurden die in *Tabelle 4-9* beschriebenen Mengen an Saccharose eingesetzt.

Tabelle 4-9. Für die Untersuchung des Einflusses der Saccharose-Konzentration verwendete Saccharose-Mengen.

Saccharose / g	Saccharose / mmol L ⁻¹
0,18	33
0,36	66
1,81	331
3,62	663
10,83	1984

Bei Verwendung von 10,83 g Saccharose löste sich diese nicht vollständig im DMSO. Der Versuch wurde daher mit Teilen ungelöst vorliegender Saccharose zu Versuchsbeginn durchgeführt. Vor Entnahme der ersten Probe (5 min) war jedoch die Saccharose optisch vollständig gelöst.

4.3.1.2 Fed-Batch-Experiment

Der Versuche wurden in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor mit größerem Reaktorvolumen (500 mL) unter Atmosphärendruck durchgeführt. Aufgrund der für die Auswertung notwendigen Vielzahl an Proben, die während des Versuchszeitraums aus der Reaktionslösung entnommen wurden, war ein größeres Reaktionsvolumen erforderlich. In Vorversuchen wurde sichergestellt, dass durch ein Upscaling keine Änderungen im Reaktionsverlauf stattfinden. Für die Temperierung des Glasreaktors wurde ein Thermostat verwendet. Die Durchmischung der jeweiligen Reaktionslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Das Fed-Batch-Experiment wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

In die Reaktorkammer wurden 200 mL DMSO und 12,6 mL konzentrierte HCl vorgelegt. Nach der Temperierung der Lösung auf 60 °C Reaktionstemperatur wurden 2,4 g Saccharose als Reaktionsstartmenge dazugegeben. Im Folgenden wurde nach je

15 Minuten Reaktionszeit erneut je 2,4 g Saccharose in den Reaktor gegeben. Insgesamt erfolgten 10 Zugaben (inkl. Startmenge). Nach der letzten Zugabe wurde noch 1,5 Stunden weiter gerührt, bevor der Versuch beendet wurde. Die gesamte Versuchszeit betrug 4 Stunden. Es wurden Proben der Reaktionslösung jeweils nach 5 und 15 Minuten nach Zugabe der Saccharose zur späteren Analytik entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.3.1.3 Einfluss der Säurekonzentration

Die Untersuchung des Einflusses der Säurekonzentration wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

In die Reaktorkammer wurden 15 mL DMSO vorgelegt. Anschließend wurden 3,62 g Saccharose dazugegeben. Nach der Temperierung der Lösung auf 60 °C Reaktions-temperatur und Lösung der Saccharose wurden 0,945 mL der entsprechenden HCl-Konzentration zur Reaktionslösung gegeben. Über den Versuchszeitraum (3,5-4 h) wurden Proben der Reaktionslösung entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden zur späteren Probenvorbereitung für die Analytik in Reaktionsgefäßen bis gelagert.

Es wurden folgende HCl-Konzentrationen eingesetzt:

- konzentrierte HCl (37 Gew.-%) (\triangleq 716 mmol L⁻¹ in der Reaktionslösung)
- 20 Gew.-% HCl (\triangleq 360 mmol L⁻¹ in der Reaktionslösung)
- 1 mol L⁻¹ HCl (\triangleq 59 mmol L⁻¹ in der Reaktionslösung)
- 0,1 mol L⁻¹ HCl (\triangleq 5,9 mmol L⁻¹ in der Reaktionslösung)
- 0,01 mol L⁻¹ HCl (\triangleq 0,59 mmol L⁻¹ in der Reaktionslösung)

4.4 In-situ-Adsorption von HMF in Wasser als Lösungsmittel

4.4.1 HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser

4.4.1.1 Einfluss der Temperatur

Die Versuche wurden unter Atmosphärendruck in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor (250 mL) durchgeführt. Die Temperierung des Glasreaktors erfolgte mit einem Thermostaten. Für die Durchmischung der Versuchslösung wurde ein Magnetrührkern verwendet.

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 50 mL einer 20 Gew.-%igen HCl-Lösung im Reaktor vorgelegt und auf die entsprechende Reaktionstemperatur (40 °C, 50 °C, 60 °C) temperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 11,33 g Saccharose ($\triangleq 662 \text{ mmol L}^{-1}$). Es wurde sieben Stunden bei der entsprechenden Reaktionstemperatur (40 °C, 50 °C, 60 °C) gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.1.2 Einfluss der Saccharose-Konzentration

Für die Durchführung der Versuche wurde der unter *Kapitel 4.2* beschriebene Versuchsaufbau verwendet.

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 15 mL einer 20 Gew.-%igen HCl-Lösung im Reaktor vorgelegt und auf 60 °C temperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe der entsprechenden Menge Saccharose [0,17 g ($\triangleq 33 \text{ mmol L}^{-1}$), 3,4 g ($\triangleq 662 \text{ mmol L}^{-1}$)]. Es wurde drei Stunden bei 60 °C gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.1.3 Einfluss der Säurekonzentration

Für die Durchführung der Versuche wurde der unter *Kapitel 4.2* beschriebene Versuchsaufbau verwendet.

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 15 mL der entsprechenden HCl-Lösung im Reaktor vorgelegt und auf 60 °C temperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3,4 g Saccharose ($\triangleq 662 \text{ mmol L}^{-1}$). Es wurde sieben Stunden bei 60 °C gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Es wurden HCl-Lösungen mit folgender Konzentration eingesetzt:

- 5 Gew.-%
- 10 Gew.-%
- 15 Gew.-%
- 20 Gew.-%
- 25 Gew.-%

4.4.2 Screening nach Adsorptionsmitteln

Die Versuche wurden in einem 100 mL Becherglas unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Für die Untersuchung der HMF-Adsorption in Wasser wurden die in *Tabelle 4-10* beschriebenen Adsorptionsmittel verwendet.

Tabelle 4-10. Untersuchte Adsorptionsmittel für die HMF Adsorption in Wasser.

Name	Hersteller	Art	BET / m ² g ⁻¹	Porenvolumen / cm ³ g ⁻¹
ROX 0.8	Norit®	Aktivkohle	1225	0,365 ¹
DX 1	Norit®	Aktivkohle	1100	n. a.
SX 1 G	Norit®	Aktivkohle	1000	0,83 ²
Lewatit® VP OC 1064 MD PH	Lanxess	Makroporöses Adsorberharz (PS/DVB, ohne funktionelle Gruppe)	800	1,2 ³
Lewatit® VP OC 1065	Lanxess	Makroporöses Adsorberharz (PS/DVB, mit Benzylamingruppen)	50	0,27 ³
Hypersol-Macronet® Mn200	Purolite®	Makroporöses Adsorberharz (PS/DVB, ohne funktionelle Gruppe)	900	1-1,1 ⁴
Hypersol-Macronet® Mn250	Purolite®	Makroporöses Adsorberharz (PS/DVB, ohne funktionelle Gruppe)	750	0,6-0,8 ⁴
Hypersol-Macronet® Mn270	Purolite®	Makroporöses Adsorberharz (PS/DVB, ohne funktionelle Gruppe)	1200	0,2-0,4 ⁴
PuroSorb™ PAD950	Purolite®	Makroporöses Adsorberharz (PA, ohne funktionelle Gruppe)	535	1,3 ⁴
DOWEX™ OPTIPO-RE™SD-2	DOW®	Makroporöses Adsorberharz (Styrol/DVB, mit tertiärem Amin)	> 800	0,8 ⁵
DOWEX™ OPTIPO-RE™L493	DOW®	Makroporöses Adsorberharz (Styrol/DVB, ohne funktionelle Gruppe)	> 1100	1,16 ⁵
Organosolv Lignin	vTI-HTB	Komplexes System phenolischer Makromoleküle	n. a.	n. a.

¹ aus [142], ² aus [143], ³ aus [144], ⁴ aus [145], ⁵ aus [146].

Die Adsorptionsmittel wurden wie erhalten unter den folgenden Bedingungen eingesetzt.

Es wurden 0,26 g HMF (2 mmol) in 25 mL deionisiertem Wasser vorgelegt. Nachdem das HMF gelöst war, wurden 2 g des jeweiligen Adsorptionsmittels dazugegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zur späteren Analyse der HMF-Konzentration in Lösung eine Probe aus der Versuchslösung entnommen und im Reaktionsgefäß gelagert.

Die Beladung der Adsorber mit HMF wurde nach *Gleichung 4-1* berechnet.

$$X = \left(\frac{c_{0,\text{HMF}} - c_{\text{End,HMF}} V_{\text{Lösung}}}{M_{\text{HMF}} 1000} \right) / m_{\text{Adsorber}}$$

Gleichung 4-1. Berechnung der Beladung der Adsorber, X = Beladung ($\text{g}_{\text{HMF}} \text{g}^{-1}_{\text{Adsorber}}$), $c_{0,\text{HMF}}$ = Anfangskonzentration von HMF, $c_{\text{End,HMF}}$ = Endkonzentration von HMF in Lösung nach Adsorption, $V_{\text{Lösung}}$ = Volumen der Lösung (0,025 L), M_{HMF} = Molare Masse von HMF ($126,11 \text{ g mol}^{-1}$), m_{Adsorber} = Masse des Adsorbers (2 g).

4.4.3 Einfluss von Reaktionsparametern bei der Adsorption

Die Experimente wurden in einem 100 mL Becherglas unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern. Sofern pH-Einstellungen oder pH-Kontrollen erfolgten, wurde dies mit einem Taschen-pH-Meter (Fa. WTW) durchgeführt. Bei Versuchen unter erhöhten Temperaturen erfolgte die Temperierung mit einem Mehrfach-Magnetrührer mit Heizplatte (Fa. 2MAG).

4.4.3.1 Einfluss des pH-Wertes

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8 in 24 mL des entsprechenden Lösungsmittels vorgelegt. Der entsprechende pH-Wert wurde durch Zugabe von HCl nachträglich eingestellt. Anschließend wurde 1 mL einer $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ HMF-Stammlösung zur Aktivkohle-Lösung gegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse der HMF-Konzentration in Lösung wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Entsprechend des zu untersuchenden pH-Wertes (pH = 0, 3 und 7) wurden eine 1 mol L^{-1} HCl-Lösung, eine $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ HCl-Lösung und deion. H_2O als Lösungsmittel

eingesetzt. Da sich der pH-Wert nach Zugabe der Aktivkohle im Fall von pH = 3 und 7 geringfügig änderte, musste vor Zugabe der HMF-Stammlösung der pH-Wert durch Zugabe von HCl nachträglich eingestellt werden.

4.4.3.2 Einfluss der Temperatur

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8 in 24 mL 1 mol L⁻¹ HCl-Lösung vorgelegt. Nach der Temperierung auf die entsprechende Versuchstemperatur (RT, 60 °C, 80 °C), erfolgte die Zugabe von 1 mL einer 2,5 mol L⁻¹ HMF-Stammlösung. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse der HMF-Konzentration in Lösung wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.3.3 Einfluss der HMF-Konzentration

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 25 mL einer 1 mol L⁻¹ HCl-Lösung vorgelegt. Anschließend wurde die entsprechende Menge HMF dazugegeben. Nach vollständiger Lösung von HMF erfolgte die Zugabe von 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Folgende HMF-Mengen wurden verwendet:

- 0,36 g HMF (\triangleq 100 mmol L⁻¹)
- 0,94 g HMF (\triangleq 300 mmol L⁻¹)
- 1,57 g HMF (\triangleq 500 mmol L⁻¹)
- 3,15 g HMF (\triangleq 1000 mmol L⁻¹)

4.4.4 Adsorption von Nebenkomponten

4.4.4.1 Adsorption von Ameisensäure/Lävulinsäure

Der Versuch wurde unter Atmosphärendruck in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor (250 mL) durchgeführt. Für die Temperierung des Glasreaktors wurde ein Thermostat verwendet. Die Durchmischung der Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Das Experiment wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 98,6 mL einer 1 mol L^{-1} HCl-Lösung im Reaktor vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,377 mL Ameisensäure und 1,023 mL Lävulinsäure, so dass das Gesamtvolumen der Versuchslösung 100 mL betrug. Nach der Temperierung der Versuchslösung auf $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte die Zugabe von 8 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Es wurde eine Stunde bei $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.4.2 Adsorption von HMF/Lävulinsäure

Der Versuch wurde unter Atmosphärendruck in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor (250 mL) durchgeführt. Da der Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, erfolgte keine Temperierung. Die Durchmischung der Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Das Experiment wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 99 mL einer 1 mol L^{-1} HCl-Lösung im Reaktor vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,26 g HMF und 1,023 mL Lävulinsäure, so dass das Gesamtvolumen der Versuchslösung 100 mL betrug. Nach vollständiger Lösung von HMF erfolgte die Zugabe von 8 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.4.3 Adsorption von Fructose, Glucose und Fructose/HMF, Glucose/HMF

Die Versuche wurden in einem 100 mL Becherglas unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Die Experimente zur Adsorption der Einzelsubstrate sowie zu den Konkurrenzadsorptionen (HMF/Fructose und HMF/Glucose) wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt:

Es wurden 25 mL einer 1 mol L^{-1} HCl-Lösung vorgelegt. Anschließend wurden die entsprechenden Mengen Fructose, Glucose-Monohydrat und HMF dazugegeben. Nach vollständiger Lösung der Substrate erfolgte die Zugabe von 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Es wurden die in *Tabelle 4-11* angegebenen Mengen an HMF, Fructose und Glucose verwendet.

Tabelle 4-11. Verwendete Substratmengen bei der Untersuchung der Adsorption von Fructose und Glucose und den Konkurrenzadsorptionen Fructose/HMF und Glucose/HMF; Konzentration entspricht je Substanz ca. 100 mmol L⁻¹.

Substrat	Menge / g
Fructose	0,45
Glucose-Monohydrat	0,49
Fructose	0,45
HMF	0,32
Glucose-Monohydrat	0,49
HMF	0,32

4.4.5 Desorption von HMF

Die Versuche wurden in verschiedenen Versuchsaapparaturen entsprechend der jeweiligen Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Vor jedem Desorptionsversuch wurde je eine neue Menge Aktivkohle mit HMF beladen. Die Beladung der Aktivkohle erfolgte nach folgender Versuchsbeschreibung.

In einem 100 mL Becherglas wurden 0,5 g HMF (4 mmol) in 25 mL deion. H₂O gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Es wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analytik wurden Proben vor der Zugabe der Aktivkohle (Nullprobe $c_{0, \text{HMF}}$) sowie nach 30 Minuten Versuchszeit (Endprobe $c_{\text{End}, \text{HMF}}$) aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert. Die Aktivkohle wurde über eine Fritte (Pore 4) filtriert und, sofern nicht anders beschrieben, ungewaschen sofort im jeweiligen Desorptionsversuch eingesetzt.

4.4.5.1 HMF-Stabilität unter alkalischen Bedingungen

Die Experimente wurden in einem 100 mL Becherglas unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern. Sofern pH-Einstellungen oder pH-Kontrollen erfolgten, wurde dies mit einem Taschen-pH-Meter (Fa. WTW) durchgeführt. Bei Versuchen unter erhöhten Temperaturen erfolgte die Temperierung mit einem Mehrfach-Magnetrührer mit Heizplatte (Fa. 2MAG).

Die Experimente wurden nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

In 50 mL deion. Wasser wurden 0,63 g HMF (5 mmol) gelöst. Anschließend erfolgte die pH-Wert-Einstellung (pH = 8 bis pH = 13) mit 1 mol L⁻¹ NaOH. Es wurde 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Innerhalb der Versuchszeit veränderte sich der zu Beginn eingestellte pH-Wert, so dass dieser stetig mit NaOH nachkorrigiert wurde. In *Tabelle 4-12* sind die entsprechenden Mengen an NaOH, die zur Einstellung des pH-Wertes innerhalb der ersten Stunde der Versuchszeit zugegeben wurden, beschrieben.

Tabelle 4-12. Notwendige Volumen NaOH zur pH-Einstellung bei der Untersuchung der HMF-Stabilität in wässrig-alkalischer Lösung.

pH-Wert	8	9	10	11	12	13
V _{NaOH} zur Korrektur des pH-Wertes	0,2 mL	0,35 mL	0,25 mL	0,35 mL	1,8 mL	20 mL

4.4.5.2 Wässrig-alkalische Lösungsmittel

Die Experimente wurden in einem 100 mL Becherglas bei Raumtemperatur und in einem temperierbaren Glasreaktor bei 80 °C unter Atmosphärendruck durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern. Für pH-Einstellungen und pH-Kontrollen wurde ein Taschen-pH-Meter (Fa. WTW) verwendet. Die Temperierung des Glasreaktors erfolgte mit einem Thermostaten.

Die Beladung der Aktivkohle mit HMF erfolgte unter sauren Reaktionsbedingungen. Daher wurde für die Desorption unter wässrig-alkalischen Bedingungen die mit HMF beladene Aktivkohle nach der Filtration mit 1 L deion. Wasser gewaschen. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass durch das Waschen der Aktivkohle keine signifikante Desorption von HMF erfolgte.

Die Desorption unter wässrig-alkalischen Bedingungen bei Raumtemperatur erfolgte nach folgender Versuchsdurchführung.

Es wurden 50 mL deion. Wasser vorgelegt. Die pH-Einstellung erfolgte mit 1 mol L⁻¹ NaOH. Anschließend erfolgte die Zugabe der mit HMF beladenen Aktivkohle. Bei pH-Differenzen wurde mit NaOH der entsprechende pH-Wert erneut eingestellt. Die Versuchsdauer betrug zwei Stunden. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Die Desorption unter wässrig-alkalischen Bedingungen bei 80 °C erfolgte nach folgender Versuchsdurchführung.

Es wurden 50 mL 0,1 mol L⁻¹ NaOH vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe der mit HMF beladenen Aktivkohle. Innerhalb von 20 min wurde das Gemisch auf 80 °C temperiert. Es wurde zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.5.3 Organische Lösungsmittel

Die Experimente wurden in einem 100 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Durchmischung der jeweiligen Versuchslösung erfolgte mit einem Magnetrührkern.

Die Versuche wurden, sofern nicht anders beschrieben, nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Es wurde das entsprechende Volumen Lösungsmittel (Aceton, Ethanol) in den Kolben vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe der mit HMF beladenen Aktivkohle. Es wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur späteren Analyse wurden Proben aus der Versuchslösung entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Mit Ethanol als Desorptionsmittel wurde weiterhin ein Versuch bei erhöhter Temperatur (50 °C) durchgeführt. Die Temperierung erfolgte mit einem Wasserbad und geschah nach Zugabe der mit HMF beladenen Aktivkohle.

Folgende Volumen Aceton und Ethanol wurden verwendet:

- 10 mL, 25 mL, 50 mL, 75 mL

Es wurden weitere Versuche mit Aceton als Desorptionsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Diese Experimente wurden aufgrund der geringen Menge Aceton (10 mL) und zur einfacheren Einführung der Aktivkohle in einem 25 mL Weithals-Erlenmeyerkolben durchgeführt. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen, um ein Verdampfen des Acetons zu vermeiden. Die Durchmischung erfolgte mit einem Magnetrührkern. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bereits oben beschrieben. Die Versuchsdauer betrug 30 Minuten.

4.4.6 Langzeitverhalten

Das Experiment wurde mit einer Chromatographie-Säule mit eingeschmolzener poröser Fritte (P0) bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck durchgeführt. In *Abbildung 4-2* ist ein vereinfachtes Schema des Versuchsaufbaus dargestellt.

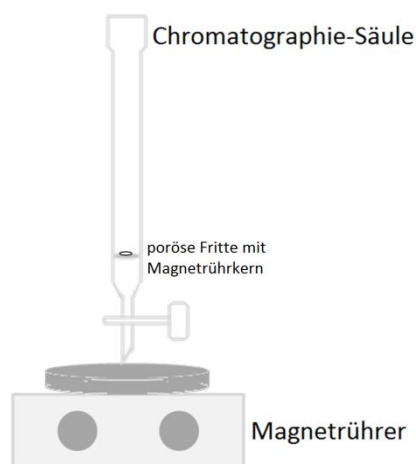


Abbildung 4-2. Vereinfachtes Schema des Versuchsaufbaus bei der mehrfachen Adsorption und Desorption.

Der Versuch wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

In die Chromatographie-Säule wurde 1 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8 vorgelegt. Anschließend wurde bei geschlossenem Hahn der Säule eine Lösung von 0,5 g HMF (4 mmol) in 25 mL deion. Wasser in die Säule gegeben. Es wurde 30 Minuten gerührt (1. Adsorption). Die wässrige Lösung wurde aus der Säule abgelassen. Nach dem Ablassen der wässrigen Lösung wurde die Aktivkohle in der Säule mit 10 mL deion. Wasser gespült. Es wurde Druckluft auf die Säule gegeben, um die größtmögliche Menge wässrige Lösung aus der Säule zu entfernen. Anschließend wurden bei geschlossenem Hahn der Säule 50 mL Aceton in die Säule gegeben. Es wurde eine Stunde gerührt (1. Desorption). Das Aceton wurde anschließend aus der Säule abgelassen. Es wurde Druckluft auf die Säule gegeben, um die größtmögliche Menge Aceton aus der Säule zu entfernen. Im Folgenden wurde eine frisch hergestellte Lösung von 0,5 g HMF (4 mmol) in 25 mL deion. Wasser in die nach unten geschlossene Säule gegeben und wiederholt 30 Minuten gerührt (2. Adsorption). Nach dem Ablassen der wässrigen Lösung wurde die Aktivkohle in der Säule mit 10 mL deion. Wasser gespült. Durch Druckluft wurde die größtmögliche Menge Wasser aus der Säule entfernt. Anschließend wurde mit der zuvor bereits verwendeten Aceton-Lösung desorbiert (2. Desorption). Insgesamt wurde dreimal adsorbiert und dreimal desorbiert. Es wurden Proben von den hergestellten HMF-Lösungen vor und nach der Adsorption sowie Proben von

der Aceton-Lösung nach jeder Desorption zur späteren Analyse entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

4.4.7 Prozessführung

4.4.7.1 Batch-Betrieb

Die Experimente wurden unter Atmosphärendruck in einem temperierbaren doppelwandigen Glasreaktor (250 mL) durchgeführt. Für die Temperierung des Glasreaktors wurde ein Thermostat verwendet. Die Durchmischung der Versuchslösungen erfolgte mit einem hängenden Magnetrührkern (fish-clip®). Dieser bewirkt einen geringeren Abrieb der Aktivkohle-Extrudate als ein normaler Rührkern über die Versuchsdauer.

Die Versuche wurden, sofern nicht anders beschrieben, nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Adsorption: Es wurden 50 mL 20 Gew.-% HCl in den Reaktor vorgelegt. Anschließend wurde die entsprechende Menge Aktivkohle Norit® ROX 0.8 dazugegeben. Es wurde auf 60 °C Reaktionstemperatur temperiert. Dann wurden 11,33 g Saccharose (33 mmol) in den Reaktor gegeben. Es wurde zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Die Aktivkohle wurde über eine Fritte filtriert und mit 250 mL deion. Wasser gewaschen.

Desorption: Die noch feuchte Aktivkohle wurde zu 50 mL Aceton in ein 150 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler gegeben. Es wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle filtriert und erneut zu 50 mL Aceton (neue Lösung) gegeben. Insgesamt wurde sechsmal desorbiert mit je 50 mL frischem Aceton.

Es wurden Proben während der Adsorption nach 5 Minuten und zwei Stunden sowie nach jeder Desorption zur späteren Analyse aus den Lösungen entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert.

Folgende Aktivkohlemengen wurden eingesetzt:

- 2 g, 8,5 g, 12,5 g, 20 g.

Der Versuch unter verminderter Säurekonzentration wurde mit einer 15 Gew.-% HCl durchgeführt. Die Aktivkohlemenge betrug 12,5 g.

4.4.7.2 quasi-kontinuierlicher Betrieb

Die Versuche im quasi-kontinuierlichen Betrieb wurden mit dem in *Abbildung 4-3* dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Bei Versuchen mit zwischenzeitlicher Desorption wurde ein zweiter Glasreaktor am zweiten Ausgang des Dreiwege-Hahns angeschlossen (in der Abbildung nicht dargestellt). Weiterhin wurde ein zweiter Schlauch für den Weg vom Glasreaktor (Desorption) zur Chromatographie-Säule verwendet. Als Desorptionsmittel wurde Aceton verwendet.



Abbildung 4-3. Versuchsaufbau bei den Experimenten zur In-situ-Adsorption von HMF im quasi-kontinuierlichen Betrieb, A: Schlauchpumpe, B: Chromatographie-Säule gefüllt mit Aktivkohle, C: Dreiwege-Hahn, D: thermostatisierbarer Glasreaktor mit Reaktionslösung, E: Thermostat.

Der Versuch zur In-situ-Adsorption im quasi-kontinuierlichen Betrieb mit anschließender Desorption im Batch-Betrieb wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Es wurden 12,5 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8 in die Chromatographie-Säule gegeben. In den Glasreaktor wurden 200 mL 20 Gew.-% HCl vorgelegt. Dann wurde die Aktivkohle 30 Minuten bei Raumtemperatur mit der vorgelegten 20 Gew.-% HCl unter kontinuierlichem Pumpen gespült. Anschließend wurde auf 60 °C Reaktionstemperatur temperiert. Dann wurden innerhalb von 5 Minuten 45,32 g Saccharose (132 mmol) in den Reaktor gegeben. Durch die portionsweise Zugabe der Saccharose über 5 Minuten wurde sichergestellt, dass keine oder nur wenige Saccharose-Feststoffteilchen in den Schlauch eingesaugt wurden. Die Versuchsdauer betrug zwei Stunden. Es wurden Proben der Reaktionslösung zur späteren Analyse entnommen und unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Proben wurden in Reaktionsge-

fäßen gelagert. Die Aktivkohle wurde nach der Reaktion über eine Fritte (Pore 4) filtriert und mit 250 mL deion. Wasser gewaschen. Die Desorption von HMF erfolgte nach der in *Kapitel 4.4.7.1* beschriebenen Methode.

Der Versuch zur In-situ-Adsorption mit zwischenzeitlicher Desorption im quasi-kontinuierlichen Betrieb wurde nach folgender Versuchsbeschreibung durchgeführt.

Es wurden 12,5 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8 in die Chromatographie-Säule gegeben. In den Glasreaktor wurden 200 mL 20 Gew.-% HCl vorgelegt. Dann wurde die Aktivkohle 30 Minuten bei Raumtemperatur mit der vorgelegten 20 Gew.-% HCl unter kontinuierlichem Pumpen gespült. Anschließend wurde auf 60 °C temperiert. Dann wurden innerhalb von 5 Minuten 45,32 g Saccharose (132 mmol) in den Reaktor gegeben. Durch die portionsweise Zugabe der Saccharose über 5 Minuten wurde sichergestellt, dass keine oder nur wenige Saccharose-Feststoffteilchen in den Schlauch eingesaugt wurden.

Nach 20 Minuten kontinuierlicher Adsorption (Adsorption 1) wurde die Schlauchpumpe kurzzeitig abgestellt, der Dreiwege-Hahn auf den zweiten Ausgang gedreht und der *Adsorptions-Schlauch* in ein Becherglas mit deion. Wasser gehängt. Im Folgenden wurde die Aktivkohle mit 200 mL deion. Wasser durch Pumpen über die Schlauchpumpe gewaschen. Die Schlauchpumpe wurde erneut abgestellt und der Adsorptions-Schlauch wurde gegen einen zweiten Schlauch (*Desorptions-Schlauch*) getauscht. Anschließend wurde die Aktivkohle mit 200 mL Aceton, welches sich in einem zweiten Glasreaktor befand über 5 Minuten kontinuierlich gespült (Desorption 1).

Dann wurde der Desorptions-Schlauch gegen den Adsorptions-Schlauch getauscht. Die Aktivkohle wurde zunächst noch mit 200 mL deion. Wasser gewaschen. Dann wurde die mit Aktivkohle beladene Säule wieder auf den Reaktionsreaktor umgestellt und es wurde erneut 20 Minuten kontinuierlich adsorbiert (Adsorption 2).

Insgesamt wurde innerhalb von zwei Stunden Reaktionszeit dreimal je 20 Minuten adsorbiert und dreimal je 5 Minuten desorbiert. Es wurden Proben der Reaktionslösung sowie des Waschwassers und der Aceton-Lösung zur späteren Analyse entnommen und in Reaktionsgefäßen gelagert. Bei 60 °C entnommene Proben wurden unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt.

Da nach und vor jedem Adsorptionsdurchlauf ein Schlauchwechsel erfolgte, betrug die Gesamtzeit für Schlauchwechsel, Spülen der Aktivkohle mit Wasser und Desorption mit Aceton ca. 15 Minuten. Innerhalb dieser Zeit war die Reaktionslösung im Batch-Betrieb.

Nach dem Versuch wurde die Aktivkohle nochmal unter Batch-Bedingungen nach der zuvor beschriebenen Methode (vgl. *Kapitel 4.4.7.1*) behandelt um festzustellen, ob alles HMF während der kontinuierlichen Desorption desorbiert wurde.

4.5 Analytik

Die qualitative und quantitative Analyse der während der Versuche entnommenen Proben erfolgte mit einer HPLC. Vor der Probenaufgabe wurden die Proben mit dem Eluenten verdünnt. Die Verdünnung betrug, sofern nicht anders beschrieben, 1/100 (Probe/Eluent) wenn die Probe organische Lösungsmittel beinhaltete und 1/10 (Probe/Eluent) bei rein wässrigen Proben. Das HPLC System bestand aus einem Säulenofen (CTO-10A; Fa. SHIMADZU), einem Autosampler (SIL-10A; Fa. SHIMADZU), einer HPLC Pumpe (LC-10AD; Fa. SHIMADZU), einem Ultraviolett Detektor (SPD-6AV; Fa. SHIMADZU) und einem Brechungsindex Detektor (RI Detector 8110; Fa. TECHLAB). Als Trennsäule (stationäre Phase) wurde die BIO-RAD Aminex® HPX-87 H (Kationenaustauscher in H⁺-Form) verwendet. Der Eluent (mobile Phase) war 5 mmol·L⁻¹ H₂SO₄-Lösung. Die Flussrate betrug 0,7 mL min⁻¹. Sofern Saccharose oder saccharosehaltige Proben gemessen wurden betrug die Säulentemperatur 30 °C. Sonst betrug die Säulentemperatur 60 °C. Die Messung sowie Auswertung der Proben erfolgte zunächst mit der Software CLASS LC10 (Fa. SHIMADZU). Nach einem notwendigen Hardwareupdate (Personal Computer, HPLC System Controller (CBM)), wurde die Software LabSolutions (Fa. SHIMADZU) für die Messung der Proben sowie zur Ermittlung der Konzentrationsdaten der Substanzen verwendet. Zur Bestimmung der jeweiligen Konzentration der Substanzen in den Proben sind bei jeder Messung externe Einpunktkalibrierungen mit Standardlösungen bekannter Konzentrationen durchgeführt worden. Die Retentionszeiten der kalibrierten Substanzen sind in *Tabelle 4-13* beschrieben.

Tabelle 4-13. Retentionszeiten *R_t* der Standardlösungen zur externen Einpunktkalibrierung bei 30 °C und 60 °C Säulentemperatur.

Substanz	R _t / min, 30 °C	R _t / min, 60 °C
Difuctoseanhydrid III	5,3	6,9
Saccharose	6,4	-/*
Glucose	7,6	7,9
Fructose	8,3	8,6
Ameisensäure	12,1	13,7
Lävulinsäure	14,9	19,4
HMF	32,7	26,6

* Saccharose hydrolysiert durch den sauren Eluenten teilweise auf der Säule bei 60 °C.

4.6 Auswertung

4.6.1 Berechnung von Selektivität, Umsatz und Ausbeute

Die Ausbeute und Selektivitäten der Reaktionsprodukte und Umsätze der Edukte wurden mit den ermittelten Konzentrationswerten der Substanzen aus der HPLC-Analytik berechnet.

Die Ausbeute des Produktes P ergibt sich aus der Konzentration des Produktes zum Zeitpunkt t dividiert durch die Anfangskonzentration des Eduktes A .

$$A_P(\%) = \frac{c_{P,t}}{c_{A,0}} \cdot 100$$

Gleichung 4-2. Berechnung der Ausbeute, A = Ausbeute (%), $c_{P,t}$ = Konzentration der Produkte zum Zeitpunkt t (mmol L^{-1}), $c_{A,0}$ = Ausgangskonzentration der Edukte (mmol L^{-1}).

Im Falle von Saccharose entspricht die molare Anfangskonzentration an Fructose und Glucose der von Saccharose. Der Stöchiometriefaktor 2 wird zur Berechnung der Ausbeute vernachlässigt, da eine Reaktion der Glucose zu DFA, HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure unter den Reaktionsbedingungen nicht aufgetreten ist.

Bei Desorption von HMF von der Aktivkohle mit Aceton entsprach das verwendete Aceton-Volumen bei einigen Versuchen nicht dem Reaktionsvolumen. Die insgesamt HMF-Ausbeute kann in diesem Fall nicht nach *Gleichung 4-2* berechnet werden. Für diese Experimente wurde zunächst die theoretisch maximale Ausbeute von HMF nach *Gleichung 4-3* berechnet.

Anschließend wurde für die Endprobe aus der Reaktionslösung sowie den Desorptionsproben die HMF Menge in g bestimmt und aufsummiert (*Gleichung 4-4*).

$$A_{\text{max,theo}}(\text{g}) = \frac{m_{\text{Saccharose}} M_{\text{HMF}}}{M_{\text{Saccharose}}}$$

Gleichung 4-3. Berechnung der Ausbeute bei Desorptionsexperimenten, Teil 1: Berechnung der theoretisch maximalen HMF-Ausbeute, $A_{\text{max,theo}}$ = theoretische maximale Ausbeute (g), $m_{\text{Saccharose}}$ = Masse Saccharose (g), M_{HMF} = Molare Masse HMF ($126,11 \text{ g mol}^{-1}$), $M_{\text{Saccharose}}$ = Molare Masse Saccharose ($342,3 \text{ g mol}^{-1}$).

$$\sum \text{HMF (g)} = \sum \left(\frac{c_{\text{HMF}} V_{\text{Lösungsmittel}}}{1000} M_{\text{HMF}} \right)$$

Gleichung 4-4. Berechnung der Ausbeute bei Desorptionsexperimenten, Teil 2: Berechnung und Aufsummierung der HMF Mengen (g) in der Reaktionslösung und im Desorptionsmittel, c_{HMF} = Konzentration HMF (mmol L^{-1}), $V_{\text{Lösungsmittel}}$ = Volumen Lösungsmittel (L), M_{HMF} = Molare Masse HMF ($126,11 \text{ g mol}^{-1}$).

Die Ausbeute ergibt sich anschließend aus dem Verhältnis der gebildeten HMF Menge zur theoretisch maximalen HMF-Ausbeute.

$$A_{\text{HMF}} (\%) = \frac{\sum m_{\text{HMF}}}{A_{\text{max,theo}}} 100$$

Gleichung 4-5. Berechnung der Ausbeute bei Desorptionsexperimenten, Teil 3: Berechnung der Ausbeute, A_{HMF} = Ausbeute HMF (%), m_{HMF} = Masse HMF (g), $A_{\text{max, theo}}$ = theoretische maximale Ausbeute von HMF (g).

In gleicher Weise wurden die Ausbeuten für Lävulinsäure und Ameisensäure berechnet.

Der Umsatz U des Eduktes A ergibt sich aus dem Konzentrationsverhältnis des bereits umgesetzten Eduktes im Verhältnis zur Anfangskonzentration des Eduktes (*Gleichung 4-6*).

$$U_A (\%) = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} 100$$

Gleichung 4-6. Berechnung des Umsatzes, U_A = Umsatz des Eduktes A (%), $c_{A,0}$ = Ausgangskonzentration des Eduktes A (mmol L^{-1}), c_A = Konzentration des Eduktes A zum Zeitpunkt t (mmol L^{-1}).

Im Falle von Saccharose entspricht die molare Anfangskonzentration an Fructose und Glucose der von Saccharose.

Die Selektivität S des Produktes P steht mit der Ausbeute A des Produktes P und dem Umsatz U des Eduktes A in folgender Beziehung:

$$S_P (\%) = \frac{A_P (\%) 100}{U_A (\%)}$$

Gleichung 4-7. Berechnung der Selektivität; A_P = Ausbeute des Produktes P (%), U_A = Umsatz des Eduktes A (%).

4.6.2 Kinetik (Geschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie)

Für die kinetische Auswertung der experimentell ermittelten Daten können verschiedene Methoden angewendet werden [147-149]. Am häufigsten erfolgt die Auswertung über die Differential- und Integralmethode. In dieser Arbeit erfolgte die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Daten nach der Integralmethode.

Bei der Integralmethode werden Ordnungen n vorgegeben und variiert. In die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes werden dann die experimentell ermittelten Wertepaare (Konzentration, Zeit) eingesetzt und grafisch aufgetragen. Bei der besten Anpassung der Messwerte wird eine Gerade erhalten. Aus der Steigung der Regressionsgeraden kann im Folgenden die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden.

Die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion n -ter Ordnung kann nach *Gleichung 4-8* beschrieben werden.

$$r = \frac{dc_{\text{Fructose}}}{dt} = -k c_{\text{Fructose}}^n$$

Gleichung 4-8. Potenzansatz, r = Reaktionsgeschwindigkeit, t = Zeit, d/dt = Differentialoperator, k = Geschwindigkeitskonstante ($s^{-1} (L \text{ mol}^{-1})^{n-1}$), c_{Fructose} = Konzentration der Fructose (mmol L^{-1}), n = Ordnung der Reaktion.

In *Gleichung 4-9* ist die integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung *Gleichung 4-8* dargestellt. Die linearisierte Form der Geschwindigkeitsgleichung *Gleichung 4-9* zeigt *Gleichung 4-10*.

$$r = - \int_{c_0}^{c_{\text{Fructose}}} \frac{1}{c_{\text{Fructose}}^n} dc_{\text{Fructose}} = k \int_0^t dt$$

Gleichung 4-9. Integrierte Form der Geschwindigkeitsgleichung.

Die Stammfunktion für x^n lautet für $n \neq -1$: $\frac{1}{n+1} x^{n+1}$. Damit ergibt sich aus *Gleichung 4-9* die linearisierte Geschwindigkeitsgleichung *Gleichung 4-10*.

$$r = - \left[\left(\frac{1}{-n+1} \right) c_{\text{Fructose},t}^{-n+1} - \frac{1}{-n+1} c_{\text{Fructose},0}^{-n+1} \right] = k \cdot t$$

Gleichung 4-10. Linearisierte Form der Geschwindigkeitsgleichung, r = Reaktionsgeschwindigkeit, n = Ordnung der Reaktion, $c_{\text{Fructose},t}$ = Konzentration der Fructose zum Zeitpunkt t (mmol L^{-1}), $c_{\text{Fructose},0}$ = Ausgangskonzentration der Fructose (mmol L^{-1}), t = Zeit (s^{-1}), k = Geschwindigkeitskonstante ($\text{s}^{-1} (\text{L mol}^{-1})^{n-1}$).

Die Auftragung von $-\left[\left(\frac{1}{-n+1} \right) c_{\text{Fructose},t}^{-n+1} - \frac{1}{-n+1} c_{\text{Fructose},0}^{-n+1} \right]$ gegen die Zeit t

ergibt bei der geeignetsten Wahl der Ordnung n eine Gerade, deren Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht. Die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich dann durch: $\text{mmol}^{-n+1} \text{L}^{n+1}$.

Die **ARRHENIUS-Gleichung** (*Gleichung 4-11*) beschreibt quantitativ den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und der Reaktionstemperatur [149].

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{R T}\right)$$

Gleichung 4-11. **ARRHENIUS-Gleichung**, k = Geschwindigkeitskonstante ($\text{s}^{-1} (\text{L mol}^{-1})^{n-1}$), A = präexponentieller Faktor, E_A = Aktivierungsenergie (J mol^{-1}), R = universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = Temperatur (K).

Die Aktivierungsenergie der Reaktion kann daher durch Auftragung des Logarithmus von $\ln k$ gegen $1/T$ für verschiedene Temperaturen aus dem Anstieg der Regressionsgeraden ermittelt werden.

4.6.3 Berechnung des Separationsfaktors

Die Selektivität der Adsorption kann durch den Separationsfaktor angegeben werden. Er ist definiert als das Verhältnis der Molfraktionen der Substanzen A und B auf dem Adsorber (A) und in der Fluidphase (F) (*Gleichung 4-12*).

$$\alpha_{AB} = \frac{A_A / A_B}{F_A / F_B}$$

Gleichung 4-12. Berechnung des Separationsfaktors, α_{AB} = Separationsfaktor für die Substanzen A und B, A_A = Molfraktionen der Substanz A auf dem Adsorber (mmol), F_A = Molfraktionen der Substanz A in der Fluidphase (mmol), A_B = Molfraktionen der Substanz B auf dem Adsorber (mmol), F_B = Molfraktionen der Substanz B in der Fluidphase (mmol).

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Sulfolan vs. DMSO in der Herstellung von HMF aus Fructose und Saccharose

Bei der Dehydratisierung von Fructose zu HMF haben organische Lösungsmittel gegenüber Wasser als Lösungsmittel den Vorteil, dass höhere HMF-Selektivitäten bei hohen Umsätzen erreicht werden können, da keine bzw. nur eine geringe Spaltung des HMFs zu Lävulin- und Ameisensäure stattfindet.

Dimethylsulfoxid (DMSO), ein dipolar-aprotisches, bereits großtechnisch etabliertes organisches Lösungsmittel, zeigte sich als besonders geeignet für die HMF-Synthese aus Fructose [8]. Dem DMSO in seinen Lösungsmittleigenschaften ähnliche Lösungsmittel könnten demnach theoretisch ebenso hohe HMF-Selektivitäten erzielen.

In diesem Zusammenhang wurde Sulfolan, ein ebenfalls großtechnisch etabliertes organisches Lösungsmittel, auf seine Eignung zur Herstellung von HMF aus Fructose und Saccharose untersucht. In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen zur Dehydratisierung von Fructose zu HMF in Sulfolan beschrieben [150, 151]. Die Dehydratisierung von Saccharose mit Sulfolan als Lösungsmittel wurde bislang nicht untersucht.

Sulfolan hat eine zum DMSO ähnliche Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment, wodurch es ähnliche Lösungseigenschaften für gleiche Substanzen aufweisen sollte. Demgegenüber unterscheiden sich die Lösungsmittel jedoch in ihrer Donorzahl, d. h. in ihrer Fähigkeit zur Wechselwirkung mit Protonen und Carbenium-Ionen. Sulfolan weist eine geringere Donorzahl als DMSO auf, was auf geringere Wechselwirkungen mit Protonen (Katalysator) und Carbenium-Ionen (mechanistische Zwischenstufen) hindeutet. Weiterhin hat Sulfolan eine sehr viel geringere Fähigkeit als DMSO Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubilden.

Mit Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen wurden systematisch verschiedene Experimente durchgeführt, die die Frage klären sollten, ob Sulfolan als Lösungsmittel für die HMF-Bildung aus Fructose und aus Saccharose prinzipiell geeignet ist. Zum Vergleich wurden die Experimente analog mit DMSO durchgeführt. Zu Beginn wurde die geeignete Katalysatorsäure für die Dehydratisierungsversuche definiert. Im Folgenden wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur, des Wassergehaltes und der Fructose-Konzentration bei der Dehydratisierung von Fructose zu HMF vergleichend mit Sulfolan und DMSO untersucht. Weiterhin wurde die Löslichkeit der Fructose in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen und die Aktivierungsenergie für die De-

hydratisierung von Fructose bestimmt, da bislang keine Literaturdaten existieren. Da Saccharose das kostengünstigere Substrat für die Herstellung von HMF darstellt, wurde im Folgenden die Dehydratisierung von Saccharose untersucht. Die Stabilität der durch Hydrolyse der Saccharose gebildeten Glucose während der Dehydratisierung des Fructose-Teils zu HMF definiert dabei das bessere Lösungsmittel. Abschließend wurde die Abtrennung von HMF aus den reinen Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO durch Adsorption an Aktivkohle untersucht, da bislang nur die Extraktion mit einem Überschuss an Extraktionsmittel in der Literatur als Abtrennverfahren intensiv untersucht wurde [67, 151].

5.1.1 Untersuchung anorganischer Katalysatorsäuren

Die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan wurde zunächst mit Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure als kostengünstige anorganische Katalysatorsäuren durchgeführt, um die geeignete Katalysatorsäure für weitere Untersuchungen zu definieren. Diese Säuren sind in der Literatur als Katalysatoren für die Dehydratisierung von Fructose beschrieben [81, 151-156].

Unter der Annahme, dass alle Protonen der jeweiligen Säure katalytisch aktiv sind, wurden die Säuren mit gleicher Protonenkonzentration eingesetzt. Weiterhin wurde der Wassergehalt durch Zugabe geringer Mengen Wasser gleich gehalten.

In *Abbildung 5-1* ist die erreichte HMF-Ausbeute und der entsprechende Fructose-Umsatz in Abhängigkeit der Katalysatorsäure für die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan dargestellt.

Aus *Abbildung 5-1* geht hervor, dass mit konzentrierter HCl als Katalysatorsäure 67 % HMF-Ausbeute bei vollständigem Fructose-Umsatz in Sulfolan erhalten werden. Die dafür benötigte Reaktionszeit beträgt lediglich 30 Minuten. Dagegen wird mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator nur 24 % HMF-Ausbeute bei 94 % Fructose-Umsatz nach drei Stunden Reaktionszeit erhalten. Die HMF-Ausbeute unter Verwendung von konzentrierter H_3PO_4 als Katalysatorsäure ist am geringsten und beträgt ca. 1 % bei nur 41 % Fructose-Umsatz.

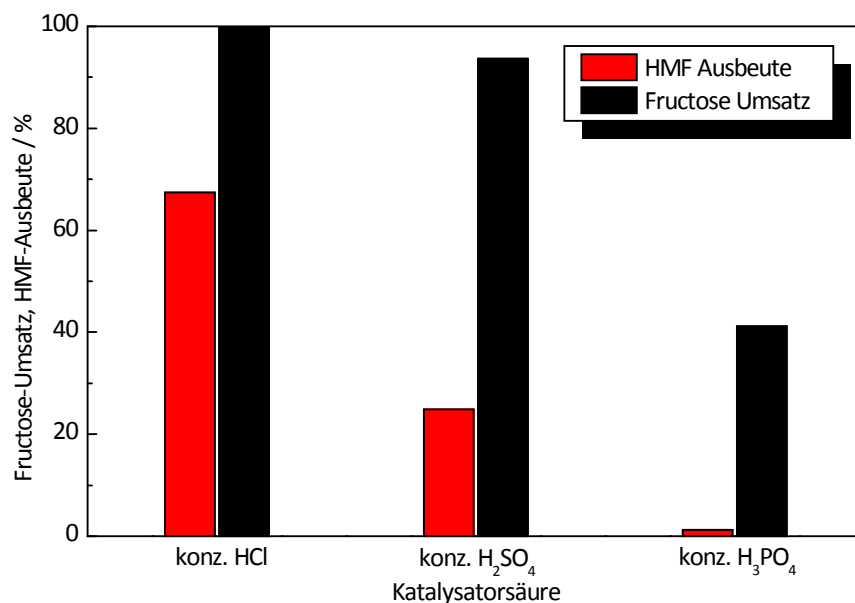


Abbildung 5-1. HMF-Ausbeute und Fructose-Umsatz der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan mit konz. HCl, konz. H₃PO₄ und konz. H₂SO₄ als Katalysatorsäuren, 15 mL Sulfolan, 1,91 g Fructose (ca. 665 mmol L⁻¹), 716 mmol L⁻¹ H⁺, ca. 0,7 mL Wassergesamtmenge, 60 °C.

Unter Verwendung von H₂SO₄ und H₃PO₄ als Katalysatorsäuren für die Dehydratisierung in Sulfolan werden im Vergleich zu HCl als Katalysatorsäure unerwartet signifikant geringere HMF-Ausbeuten erhalten. In der Literatur werden deutlich höhere HMF-Ausbeuten mit H₂SO₄ und H₃PO₄ als Katalysatorsäuren beschrieben (andere Lösungsmittel). KUSTER et al. [155] erhielten in einem kontinuierlichen Verfahren mit 0,1 mol L⁻¹ H₃PO₄ als Katalysator in Wasser als Lösungsmittel und mit MIBK als Extraktionsmittel bei 200 °C eine maximale HMF-Ausbeute von etwa 62 % bei 85 % Fructose-Umsatz. VOGEL et al. [157] untersuchten die Dehydratisierung von Fructose in einem Aceton-Wasser-Gemisch bei 180 °C, 20 MPa und mit 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄ als Katalysator und erhielten eine HMF-Ausbeute von ca. 70 % bei 90 % Fructose-Umsatz. QI et al. [156] erhielten unter Einsatz von H₂SO₄ in einer ionischen Flüssigkeit bei 80 °C ebenfalls ca. 70 % HMF-Ausbeute bei ca. 82 % Fructose-Umsatz. CAES und RAINES [151] erhielten bei der Dehydratisierung von Fructose (83 mg g⁻¹, 0,563 mmol) in Sulfolan (11,7 mmol) mit H₂SO₄ (3 mol-% und 6 mol-% bzgl. Sulfolan) als Additiv zum verwendeten LiCl (250 mol-% bzgl. Fructose) als Katalysator bei 90 °C zwischen 46 % und 48 % HMF-Ausbeute in Abhängigkeit der H₂SO₄-Menge. Der Fructose-Umsatz wurde nicht beschrieben.

Es zeigt sich, dass sich die Untersuchungen deutlich hinsichtlich der Reaktionsbedingungen, insbesondere in den Reaktionstemperaturen, im Vergleich zu den durchgeführten Experimenten unterscheiden. Daher sind H₂SO₄ und H₃PO₄ vermutlich unter anderen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiver.

Die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten für die Dehydratisierung von Fructose mit HCl als Katalysatorsäure schwanken je nach eingesetztem Lösungsmittel und Reaktionstemperatur zwischen 17 % (Lösungsmittel: Wasser, Temperatur: 80 °C, [158]) und 87 % (Lösungsmittel: Gemisch 3:7 w/w Wasser:DMSO/DCM, Temperatur: 140 °C, 2 h [67]). Die in dieser Arbeit erreichte HMF-Ausbeute von 67 % in Sulfolan mit HCl als Katalysator ist damit mit denen in der Literatur erreichten Ausbeuten in einer vergleichbaren Größenordnung.

CAES und RAINES [151] erhielten bei der Dehydratisierung von Fructose (83 mg g⁻¹, 0,563 mmol) in Sulfolan (11,7 mmol) mit HCl (9 mol-% bis 15 mol-% bzgl. Sulfolan) als Katalysatorsäure bei 90 °C zwischen 62 % und 68 % HMF-Ausbeute nach 15 Minuten Reaktionszeit in Abhängigkeit der Säuremenge. Der Fructose-Umsatz wurde nicht beschrieben.

Die in dem durchgeführten Experiment in dieser Arbeit verwendete HCl-Menge bzgl. Sulfolan lag bei ca. 7 mol-%. Es wurde demnach eine ähnlich hohe HMF-Ausbeute wie bei CAES und RAINES erhalten, jedoch wurde diese mit einer geringeren Säuremenge, einer geringeren Reaktionstemperatur und bei höherer Fructose-Konzentration erreicht.

Die Vorteile von Sulfolan als Lösungsmittel zeigen sich im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen mit anderen Lösungsmitteln in einer geringeren Reaktionstemperatur von nur 60 °C und in einer geringeren Reaktionszeit.

Mit konzentrierter HCl wurde im Vergleich zu konzentrierter H₃PO₄ und konzentrierter H₂SO₄ die höchste HMF-Ausbeute bei vollständigem Fructose-Umsatz in Sulfolan nach kurzer Reaktionszeit erhalten. Die folgenden Experimente wurden daher mit dieser Katalysatorsäure durchgeführt. Weiterhin werden in den folgenden Experimenten Vergleichsversuche mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt. Damit sollte eine Aussage möglich sein, ob Sulfolan als konkurrierendes Lösungsmittel zu DMSO für die HMF-Herstellung dienen kann.

5.1.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Wie aus den Reviews von KUSTER [48] und AFONSO et al. [8] ersichtlich, wird die HMF-Herstellung aus Fructose überwiegend bei Temperaturen zwischen 80 °C und 200 °C durchgeführt. Lediglich für ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel werden auch Reaktionstemperaturen zwischen 22 °C und 80 °C beschrieben [50]. Nach KUSTER [48] besteht ein Zusammenhang zwischen HMF-Bildungsgeschwindigkeit, maximaler HMF-Konzentration, HMF-Hydrolyse und Reaktionstemperatur. Höhere Temperaturen führen demnach zu einer schnelleren HMF-Bildung, aufgrund eventuell vorteil-

hafter Strukturen der Fructose (acyclische Form, Furanoseform) bei diesen Temperaturen. Eine zunehmende maximale HMF-Ausbeute mit ansteigender Temperatur könnte dadurch bedingt sein, dass die HMF-Bildung schneller erfolgt als dessen Hydrolyse stattfindet.

Bei der Untersuchung der anorganischen Katalysatorsäuren wurde gezeigt, dass für eine Reaktionstemperatur von lediglich 60 °C innerhalb von nur 30 Minuten Reaktionszeit eine vergleichsweise hohe HMF-Ausbeute von 67 % bei vollständigem Fructose-Umsatz mit Sulfolan als Lösungsmittel erhalten werden kann. Im Folgenden wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die HMF-Bildung aus Fructose in Sulfolan bei Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 70 °C untersucht.

In *Abbildung 5-2* ist der Konzentrationsverlauf von Fructose und HMF im Temperaturbereich von 40 °C bis 70 °C als Funktion der Reaktionszeit dargestellt.

Aus *Abbildung 5-2* geht hervor, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer schnelleren HMF-Bildung führt. Nach nur 30 Minuten Reaktionszeit werden bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C 448 mmol L⁻¹ HMF gebildet, was einer Ausbeute von 67 % entspricht. Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C wird dagegen erst nach zwei Stunden Reaktionszeit eine vergleichbare Ausbeute erhalten. Es wird ein vollständiger Fructose-Umsatz innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit im Temperaturbereich von 50 °C bis 70 °C erreicht. Bei 60 °C und 70 °C wird ein vollständiger Fructose-Umsatz sogar nach 30 Minuten Reaktionszeit erzielt. Bei 40 °C Reaktionstemperatur liegt der Fructose-Umsatz bei ca. 98 % nach drei Stunden Reaktionszeit und ist damit nur unerheblich geringer.

Es zeigt sich, dass bei 60 °C Reaktionstemperatur mit zunehmender Reaktionszeit und bei vollständigem Fructose-Umsatz eine Abnahme der HMF-Konzentration stattfindet. Bei der HPLC-Analyse wurden keine Hydrolyseprodukte von HMF detektiert. Die signifikant dunklere Verfärbung der Reaktionslösung im Vergleich zur Durchführung bei 40 °C und 50 °C lässt auf die Bildung von Braunprodukten mit HMF schließen. Der Versuch bei 70 °C zeigt dabei eine schnellere Bildung der Braunprodukte mit zunehmender Temperatur, die zu einer schnelleren Abnahme der HMF-Konzentration führen. Ein frühzeitiger Abbruch der Reaktion ist daher für Temperaturen > 60 °C zu empfehlen.

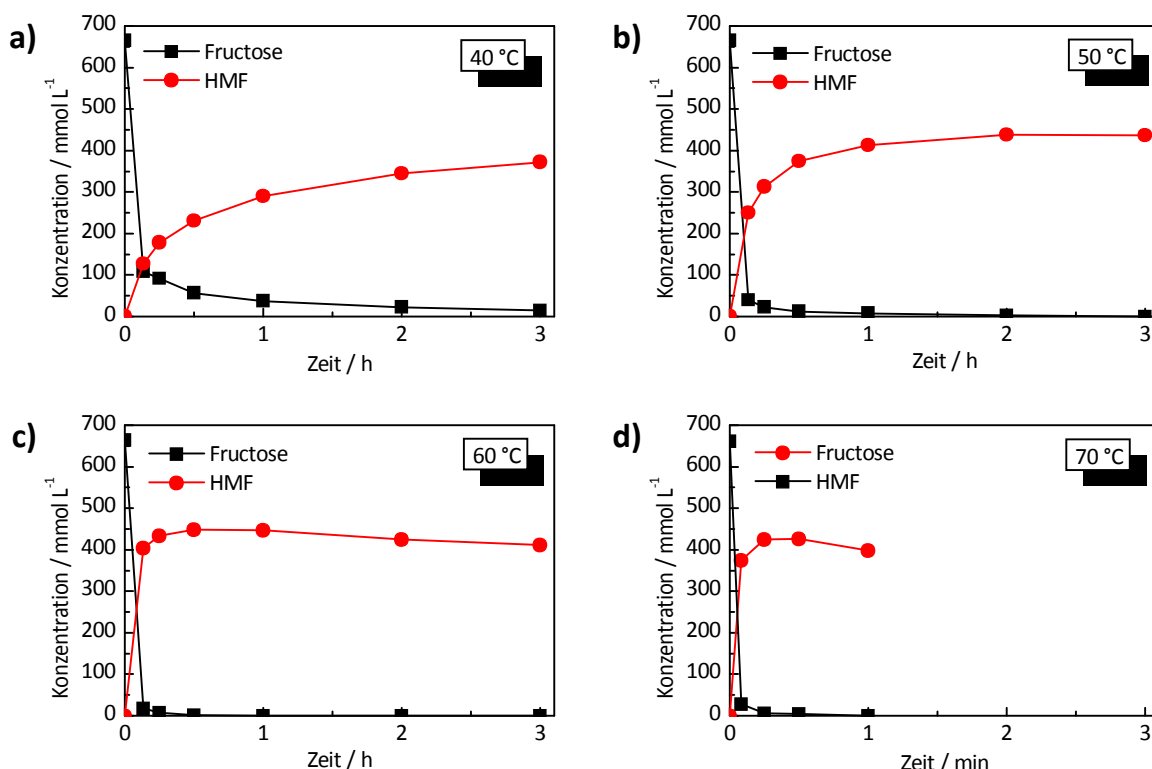


Abbildung 5-2. Konzentrations-Zeit-Verlauf von Fructose und HMF bei der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan bei a) 40 °C, b) 50 °C, c) 60 °C, d) 70 °C, 15 mL Sulfolan, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl.

CAES und RAINES [151] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Dehydratisierung von Fructose (83 mg g⁻¹, 0,563 mmol) zu HMF in Sulfolan (1,4 g, ca. 1,1 mL) mit LiCl als Katalysator im Temperaturbereich zwischen 60 °C und 120 °C. Sie erhielten bei 60 °C nach drei Stunden Reaktionszeit nur eine geringe HMF-Ausbeute von ca. 15 %. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C lag die erreichte HMF-Ausbeute nach ein bis zwei Stunden Reaktionszeit bei ca. 67 %. Bei Temperaturen größer 90 °C wurde ein Abbau des gebildeten HMFs festgestellt. Eine Bildung von Braunprodukten wurde in diesem Zusammenhang nicht beschrieben. Der Fructose-Umsatz wurde ebenfalls nicht dargestellt. Die Ergebnisse zeigen jedoch einen vergleichbaren Verlauf der Temperaturabhängigkeit mit den in dieser Arbeit erhaltenen Resultate. Eine zunehmende Temperatur führt bei der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan zu einer Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von HMF. Bei zu hoher Reaktionstemperatur wird das gebildete HMF wieder abgebaut.

In einem weiteren Experiment mit HBr als Katalysator zeigten CAES und RAINES [151], dass bei 100 °C nach 30 Minuten Reaktionszeit 90 % HMF-Ausbeute bei Dehydratisierung von Fructose (67 mg g⁻¹) in Sulfolan erhalten werden können. Die höhere HMF-Ausbeute, die im Vergleich zu den Ergebnissen in dieser Arbeit mit HCl als Katalysator erhalten wurde (67 % nach 30 Minuten), könnte an der entgegengesetzten Reaktions-

führung, d. h. geringere Säuremenge (9 Gew.-% HBr bzgl. Fructose (CAES und RAINES) im Vgl. zu 59 Gew.-% HCl bzgl. Fructose (diese Arbeit)) bei höherer Reaktionstemperatur (100 °C (CAES und RAINES) im Vgl. zu 60 °C (diese Arbeit)) liegen. Weiterhin könnte ein Einfluss der Fructose-Konzentration vorliegen. CAES und RAINES verwendeten als Startkonzentration $67 \text{ mg}_{\text{Fructose}} \text{ g}^{-1}_{\text{Gesamtmasse}}$. In dieser Arbeit wurde dagegen mit einer höheren Fructose-Konzentration von $87 \text{ mg}_{\text{Fructose}} \text{ g}^{-1}_{\text{Gesamtmasse}}$ gearbeitet. In *Kapitel 5.1.6* wird der Einfluss der Fructose-Konzentration bei der Dehydratisierung von Fructose mit Sulfolan als Lösungsmittel beschrieben.

CAES und RAINES vermuten, dass die ungewöhnliche hohe HMF-Ausbeute mit HBr als Katalysatorsäure durch die Bildung eines 2-Deoxy-2-brom-Intermediates aus der Reaktion von Fructose mit HBr bewirkt wird. Das Intermediat soll nach CAES und RAINES eine geringere Neigung zu ungewollten Nebenreaktionen aufweisen als das Oxocarbenium-Ion, welches vermutlich nach Abspaltung eines Wassermoleküls aus Fructose als Intermediat gebildet wird. Denkbar wäre, dass es mit HCl als Katalysatorsäure ebenfalls zur Bildung eines Halogen-Intermediates der Fructose kommt, da das Chlorid-Ion im aprotischen Lösungsmittel Sulfolan sogar eine höhere Nukleophilie als das Bromid-Ion aufweist [159]. Die Bildung eines Halogen-Intermediates der Fructose erscheint daher nicht als einzige Ursache der höheren HMF-Ausbeute mit HBr als Katalysatorsäure im Vergleich zu HCl als Katalysatorsäure. Vermutlich hat die höhere Säurestärke von HBr im Vergleich zu HCl ebenfalls einen Einfluss auf die HMF-Ausbeute.

Da mit 60 °C Reaktionstemperatur die höchste HMF-Ausbeute erhalten wurde, wird eine Reaktionstemperatur von 60 °C als Standardreaktionstemperatur für weitere Untersuchungen gewählt.

5.1.2.1 Vergleichsexperiment mit DMSO

Der Einfluss der Reaktionstemperatur im Bereich von 40 °C bis 60 °C auf die Dehydratisierung der Fructose unter Bildung von HMF wurde zum Vergleich in DMSO als Lösungsmittel durchgeführt werden.

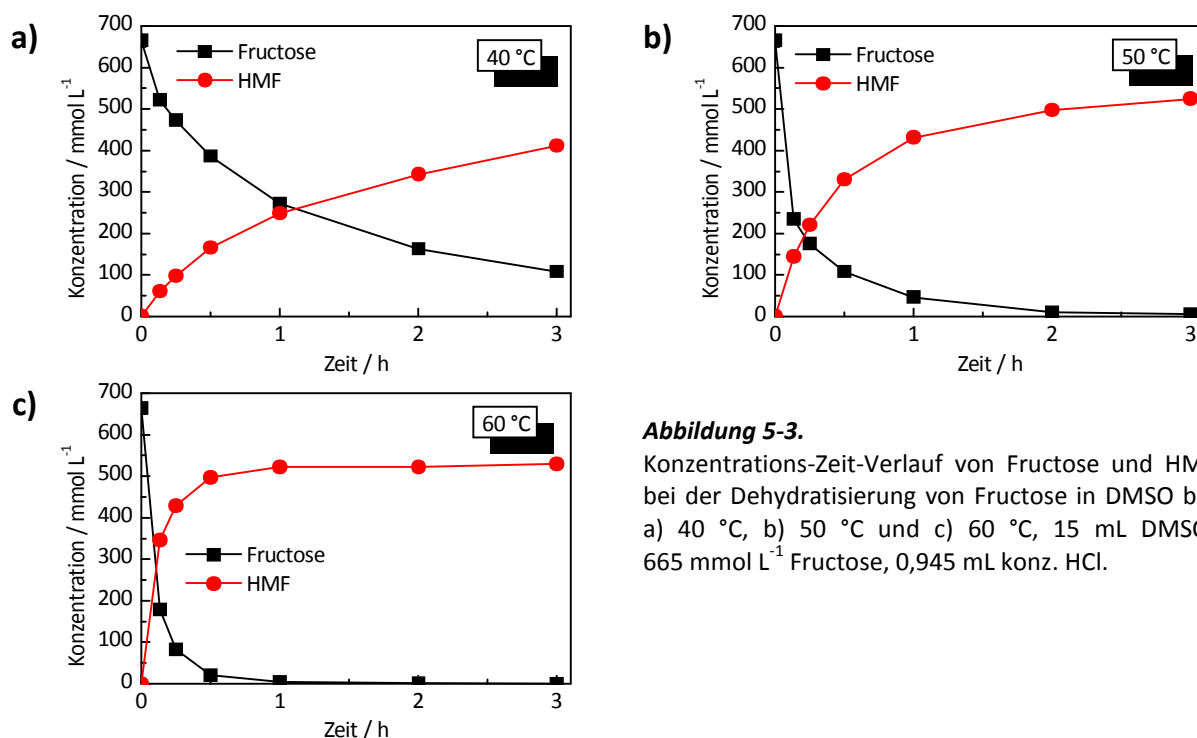


Abbildung 5-3.

Konzentrations-Zeit-Verlauf von Fructose und HMF bei der Dehydratisierung von Fructose in DMSO bei a) 40 °C, b) 50 °C und c) 60 °C, 15 mL DMSO, 665 mmol L^{-1} Fructose, 0,945 mL konz. HCl.

In *Abbildung 5-3* sind die Konzentrationsverläufe für Fructose und HMF in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die Dehydratisierung von Fructose in DMSO dargestellt.

Aus *Abbildung 5-3* geht hervor, dass bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel ebenfalls eine zunehmende Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der HMF-Bildung und zu einer Zunahme des Fructose-Umsatzes führt.

In der Literatur ist beschrieben, dass in DMSO mit zunehmender Temperatur der Anteil der β -Furanoseform der Fructose erhöht wird [160, 161]. Es ist vorstellbar, dass aufgrund der bereits strukturellen Ähnlichkeit mit dem HMF-Molekül (Furanring) (vgl. *Abbildung 5-4*) HMF schneller aus der Furanoseform der Fructose gebildet wird.

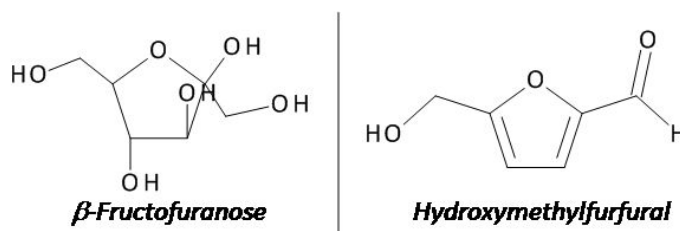


Abbildung 5-4. Schematische Darstellung β -Furanoseform der Fructose gegenüber HMF.

Bei Vergleich des HMF-Konzentrationsverlaufes bei 60 °C Reaktionstemperatur in Sulfolan (*Abbildung 5-2c*) und DMSO (*Abbildung 5-3c*) ist erkennbar, dass die maximal gebildete HMF-Menge unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen bei Verwendung

von DMSO als Lösungsmittel höher ist. In DMSO beträgt die HMF-Konzentration nach drei Stunden Reaktionszeit für eine Reaktionstemperatur von 60 °C 529,9 mmol L⁻¹, was einer HMF-Ausbeute von ca. 80 % entspricht. In Sulfolan liegt die maximale Ausbeute im Vergleich dazu bei 67 %. Trotz vergleichsweise ähnlicher Verfärbung der DMSO-haltigen Reaktionslösung zeigt sich bei Durchführung der Reaktion bei 60 °C Reaktionstemperatur keine Abnahme in der HMF-Konzentration bei späten Reaktionszeiten. Es ist denkbar, dass HMF in DMSO stabiler ist und an der Bildung der Braunprodukte weniger beteiligt ist als in Sulfolan. Weiterhin lässt der Verlauf der HMF-Konzentrationskurven bei 60 °C Reaktionstemperatur in Sulfolan (*Abbildung 5-2c*) und DMSO (*Abbildung 5-3c*) eine höhere HMF-Anfangsbildungsgeschwindigkeit in Sulfolan vermuten.

Das Balkendiagramm in *Abbildung 5-5* zeigt zum Vergleich die gebildeten HMF-Mengen innerhalb der ersten acht Minuten Reaktionszeit in Sulfolan und DMSO.

Aus *Abbildung 5-5* ist ersichtlich, dass bei 40 °C und 50 °C die gebildeten HMF-Mengen innerhalb von acht Minuten Reaktionszeit in Sulfolan annähernd doppelt so hoch sind wie in DMSO. Mit zunehmender Temperatur gleichen sich die gebildeten HMF-Mengen einander an, wobei sie in Sulfolan bei 60 °C noch um mehr als 10 % höher ist als im Vergleich zu DMSO.

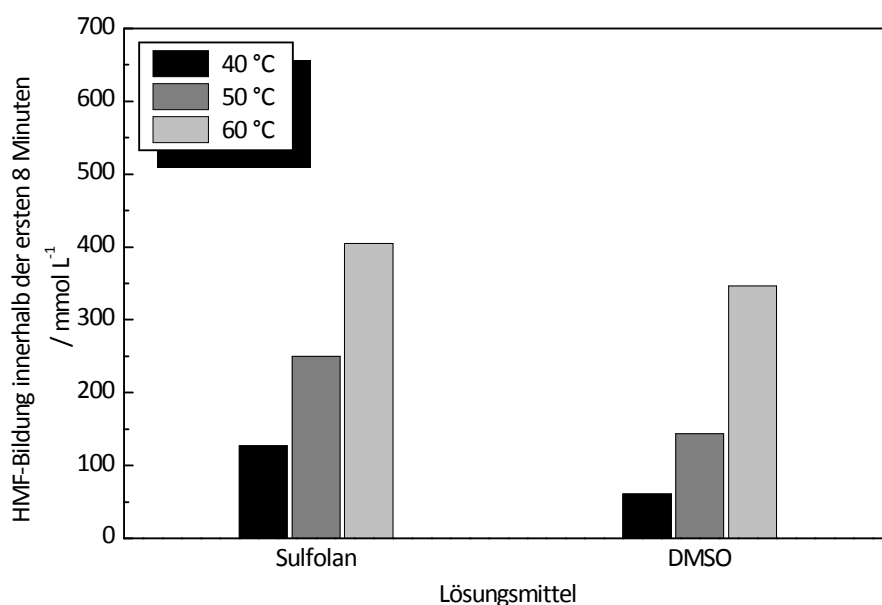
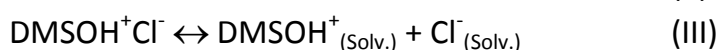
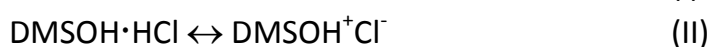


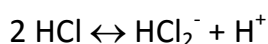
Abbildung 5-5. Vergleich der gebildeten HMF-Mengen innerhalb der ersten 8 min Reaktionszeit in Sulfolan und DMSO bei 40 °C, 50 °C und 60 °C, 15 mL Lösungsmittel, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl.

Die höhere gebildete HMF-Menge innerhalb der ersten acht Minuten Reaktionszeit in Sulfolan lässt auf eine höhere Anfangsbildungsgeschwindigkeit von HMF in Sulfolan

schließen. Dies könnte mit der geringeren Fähigkeit von Sulfolan als LEWIS-Base zu wirken in Zusammenhang stehen (vgl. *Kapitel 3.4.1, Tabelle 3-3, Tabelle 3-4*). Durch die verringerte LEWIS-Basizität des Lösungsmittels, kommt es zu einer geringeren Wechselwirkung (Solvatation) mit den in Lösung vorliegenden Protonen (BRØNSTED-Säure). Dies führt zu einer höheren Protonen-Aktivität in Sulfolan (höhere Aktivität des Katalysators) und damit zu der höheren Anfangsbildungsgeschwindigkeit für HMF. In der Literatur ist die Wechselwirkung von Sulfolan und DMSO mit HCl beschrieben. Danach bildet DMSO Ionenpaare mit HCl nach folgendem Schema [162]:



In Sulfolan erfolgt dagegen eine Dissoziationsreaktion von HCl nach folgendem Schema [163, 164]:



Die Ionen sind in Sulfolan nur schwach solvatisiert, was die Annahme der höheren Protonen-Aktivität bestätigt.

Durch das höhere Dipolmoment von Sulfolan gegenüber DMSO (vgl. *Kapitel 3.4.1, Tabelle 3-3*) könnte weiterhin ein höherer Anteil an β -Furanoseform in Sulfolan vorliegen (Dipol-Dipol-Wechselwirkung), was wie bereits beschrieben zu einer schnelleren HMF-Bildung aufgrund struktureller Ähnlichkeiten führt.

CAES und RAINES [151] erhielten bei der Dehydratisierung von Fructose ($67 \text{ mg}_{\text{Fructose}} \text{ g}^{-1}_{\text{Gesamtmasse}}$) mit HBr (5 Gew.-% bzgl. Fructose) als Katalysatorsäure bei 100°C nach zwei Stunden Reaktionszeit 82 % HMF-Ausbeute mit Sulfolan als Lösungsmittel. Dagegen zeigten sie, dass in einem Vergleichsexperiment mit DMSO als Lösungsmittel die Dehydratisierung der Fructose ($100 \text{ mg}_{\text{Fructose}} \text{ g}^{-1}_{\text{Gesamtmasse}}$) bei gleicher Menge Katalysator (5 Gew.-% HBr bzgl. Fructose) nach zwei Stunden Reaktionszeit nur 71 % HMF-Ausbeute erhalten werden. Die jeweiligen Fructose-Umsätze wurden nicht beschrieben. Das Ergebnis zeigt einen entgegengesetzten Verlauf im Vergleich zu dieser Arbeit, in der mit DMSO als Lösungsmittel unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine höhere HMF-Ausbeute als mit Sulfolan erhalten wurde. Es ist wahrscheinlich, dass bei CAES und RAINES eine Abhängigkeit von der Fructose-Konzentration vorliegt, die zu der geringeren HMF-Ausbeute in DMSO führte, da einerseits mit unterschiedlichen Fructose-Konzentrationen gearbeitet wurde und andererseits

rerseits im Experiment mit DMSO die Fructose-Konzentration höher war als im Experiment mit Sulfolan. In *Kapitel 5.1.6* wird auf den Einfluss der Fructose-Konzentration bei der Dehydratisierung von Fructose mit Sulfolan und vergleichsweise mit DMSO als Lösungsmittel näher eingegangen.

5.1.3 Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen

Im Folgenden wurde die Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen untersucht. In den Versuchen zur Untersuchung der Katalysatorsäuren und dem Einfluss der Reaktionstemperatur zeigte sich, dass die eingesetzte Menge Fructose (1,91 g, ca. 9 Gew.-%) insbesondere bei Temperaturen $< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in reinem Sulfolan vor Versuchsbeginn (vor Zugabe HCl) nicht vollständig löslich war. Da Fructose eine hohe Löslichkeit in Wasser besitzt [165], sollte durch eine Zugabe von Wasser zu Sulfolan die Löslichkeit erhöht werden.

Die Löslichkeit für Fructose wurde in Sulfolan und in Sulfolan-Wasser-Gemischen im Bereich von 0 bis 40 Vol.-% Wasser bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht. In der Literatur sind keine Löslichkeitsdaten für Fructose in Sulfolan oder in Sulfolan-Wasser-Gemischen beschrieben. *Abbildung 5-6* zeigt das Löslichkeitsdiagramm für Fructose in Sulfolan und in Sulfolan-Wasser-Gemischen bis 40 Vol.-% Wasser bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zur Veranschaulichung wurden Literaturwerte der Löslichkeit von Fructose in Wasser bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ in die grafische Darstellung eingefügt.

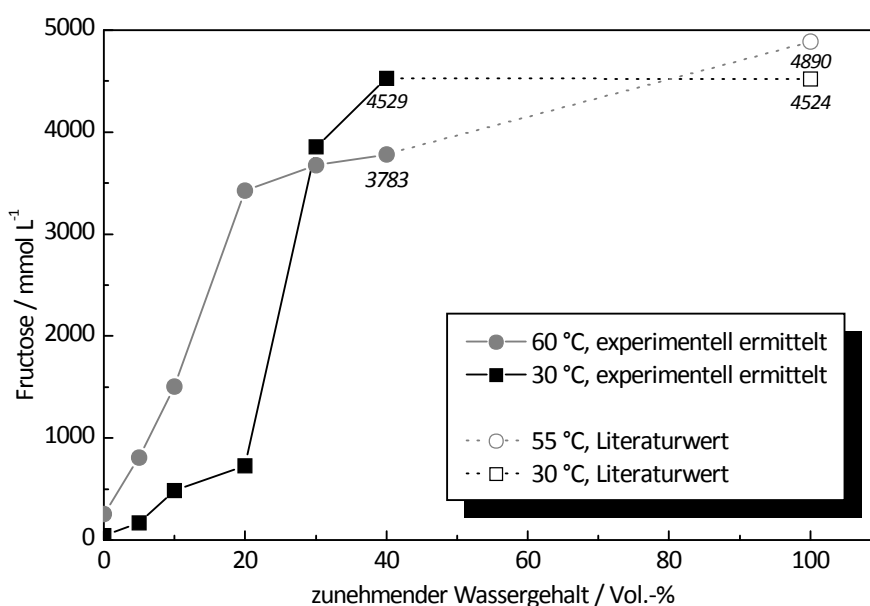


Abbildung 5-6. Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und in Sulfolan-Wasser-Gemischen mit zunehmendem Wassergehalt bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 mL Sulfolan/Sulfolan-Wasser-Gemisch, 10 g Fructose, 30 min, Literaturdaten aus [165].

Bei einer Temperatur von 30 °C beträgt die Löslichkeit der Fructose in Sulfolan 44 mmol L⁻¹. Bis etwa 20 Vol.-% Wasser im Lösungsmittelgemisch steigt die Löslichkeit für Fructose quasi linear an. Höhere Wassergehalte führen zu einem sprunghaftigen Anstieg in der Löslichkeit von 728 mmol L⁻¹ Fructose (20 Vol.-% Wasser) auf 3854 mmol L⁻¹ Fructose (30 Vol.-% Wasser). Bei 40 Vol.-% Wasser liegt die Löslichkeit bei etwa 4530 mmol L⁻¹ Fructose und gleicht dem Wert in reinem Wasser (81,5 Gew.-%_{30°C} [165], entspricht einer Konzentration von ca. 4524 mmol L⁻¹ Fructose).

Bei einer Temperatur von 60 °C beträgt die Löslichkeit der Fructose in reinem Sulfolan etwa 257 mmol L⁻¹ und ist um den Faktor 5,8 größer als bei 30 °C. Bis etwa 20 Vol.-% Wasser im Lösungsmittelgemisch zeigt die Löslichkeit von Fructose bei 60 °C ebenfalls einen linearen Anstieg. Höhere Wassergehalte führen unerwartet im Gegensatz zu einer Temperatur von 30 °C nur noch zu einer geringen Zunahme der Fructose-Löslichkeit, so dass bei 40 Vol.-% Wasser die Fructose-Löslichkeit sogar um den Faktor 1,2 geringer ist als bei 30 °C. In reinem Wasser liegt die Löslichkeit der Fructose bei 55 °C bei 88,1 Gew.-% (entspricht einer Konzentration von ca. 4890 mmol L⁻¹ Fructose). Der Verlauf der Fructose-Löslichkeit zeigt jedoch einen vermutlich weiteren linearen Anstieg bis 100 Vol.-% Wasser.

Der Löslichkeitsverlauf der Fructose deutet auf die bereits in der Literatur beschriebene Wechselwirkung zwischen Sulfolan und Wasser hin [166-171], der die Solvatation der Fructose und damit deren Löslichkeit beeinflusst.

Trotz hoher Polarität von Sulfolan hat Fructose bei 30 °C nur eine sehr geringe Löslichkeit. Dies ist einerseits auf die geringe Solvatationsstärke von Sulfolan [172] als vermutlich andererseits auch auf das durch die großen Sulfolan-Moleküle gebildete strukturelle Lösungsmittelnetzwerk (sterische Hinderung) zurückzuführen [173]. Fructose und Sulfolan besitzen zudem vergleichsweise ähnliche Molekülgrößen (Sulfolan: 95 cm³ mol⁻¹ [174], Fructose: 110 cm³ mol⁻¹ (10 Gew.-%) [175]), was die Solvatation der Fructose durch die Sulfolan-Moleküle erschwert, so dass sich Fructose vermutlich nur sehr langsam bei geringer Temperatur löst. Da sich mit zunehmender Temperatur mehr Fructose in Sulfolan löst, ist der Lösungsvorgang der Fructose vermutlich ein endothermer Vorgang. Nach dem Prinzip von LE CHÂTELIER (Prinzip vom kleinsten Zwang) steigt in diesem Falle die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur an.

Die Zugabe von Wasser zu Sulfolan bewirkt eine Erhöhung der Fructose-Löslichkeit, die jedoch in Sulfolan-reichen Regionen (bis ca. 20 Vol.-% Wasser, entspricht Molverhältnis $X_{\text{Wasser}} = 0,57$) begrenzt wird, da Sulfolan hier als *Strukturbrecher* für Wasser wirkt, was zu einer Abnahme der Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen und damit zu einer begrenzten Fructose-Löslichkeit führt. In Wasser-

reichen Regionen (ab ca. 20 Vol.-% Wasser) wirkt Sulfolan dagegen als *Strukturverbesserer* [168], der zu einer Zunahme der Fructose-Löslichkeit durch Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken-Bindungen mit Wasser führt. Diese Wirkung wird jedoch insbesondere bei Temperaturen bis 40 °C durch den Effekt der Volumenkontraktion überlagert, so dass scheinbar bereits bei 40 Vol.-% Wasser im Lösungsmittelgemisch bei 30 °C die Löslichkeit der Fructose dem Wert in reinem Wasser entspricht (vgl. *Abbildung 5-6*) [176]. Die Volumenkontraktion ist temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Temperatur ab, so dass der Kurvenverlauf bei 60 °C durch den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Sulfolan und Wasser auf die Fructose-Löslichkeit erklärt werden kann. Der Effekt der Volumenkontraktion begründet weiterhin die ungewöhnlich höhere Fructose-Löslichkeit bei 30 °C im Vergleich zu 60 °C bei 40 Vol.-% Wasser im Lösungsmittelgemisch.

Ungeachtet dieser Effekte, lassen sich mit einem Lösungsmittelgemisch aus Sulfolan und Wasser (> 20 Vol.-% Wasser) technische relevante Fructose-Konzentrationen (20 Gew.-% bis 50 Gew.-%) lösen. Die in *Kapitel 5.1.6* beschriebene Untersuchung des Einflusses der Fructose-Konzentration (Bereich 1–22 Gew.-% Fructose) wurde aufgrund der besseren Löslichkeit der Fructose mit einem Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v durchgeführt.

5.1.3.1 Vergleichsexperiment mit DMSO

Für DMSO oder DMSO-Wasser-Gemische sind in der Literatur ebenfalls keine Löslichkeiten von Fructose beschrieben. Löslichkeitsdaten für Glucose und Saccharose in DMSO (540 g L^{-1} und 300 g L^{-1} bei 20 - 30 °C) [177] weisen auf eine ebenfalls gute Löslichkeit für Fructose hin. Vergleichend mit den Versuchen in Sulfolan wurde daher die Löslichkeit der Fructose in DMSO und in DMSO-Wasser-Gemischen bis 40 Vol.-% Wasser bei 30 °C und 60 °C bestimmt.

In *Abbildung 5-7* ist die experimentell bestimmte Löslichkeit der Fructose in den Lösungsmittelgemischen dargestellt. Zur Veranschaulichung wurden Literaturwerte der Löslichkeit von Fructose in Wasser bei 30 °C und 55 °C in die grafische Darstellung hinzugefügt.

Aus *Abbildung 5-7* geht hervor, dass im untersuchten Bereich von 0 Vol.-% bis 40 Vol.-% Wasser des DMSO-Wasser-Gemisches die Löslichkeit für Fructose bei 30 °C konstant bei ca. 3468 mmol L^{-1} liegt. DMSO hat daher unabhängig vom Wassergehalt eine hohe Fructose-Löslichkeit. Bei 60 °C erhöht sich die Löslichkeit der Fructose in DMSO nur gering um etwa 219 mmol L^{-1} und ist ebenfalls konstant im Bereich von 0 Vol.-% bis 40 Vol.-% Wasser des DMSO-Wasser-Gemisches. Der Verlauf der Fructo-

se-Löslichkeit bei 30 °C und 60 °C deutet nicht wie im Fall von Sulfolan-Wasser auf einen linearen Anstieg der Löslichkeit bis 100 Vol.-% Wasser hin.

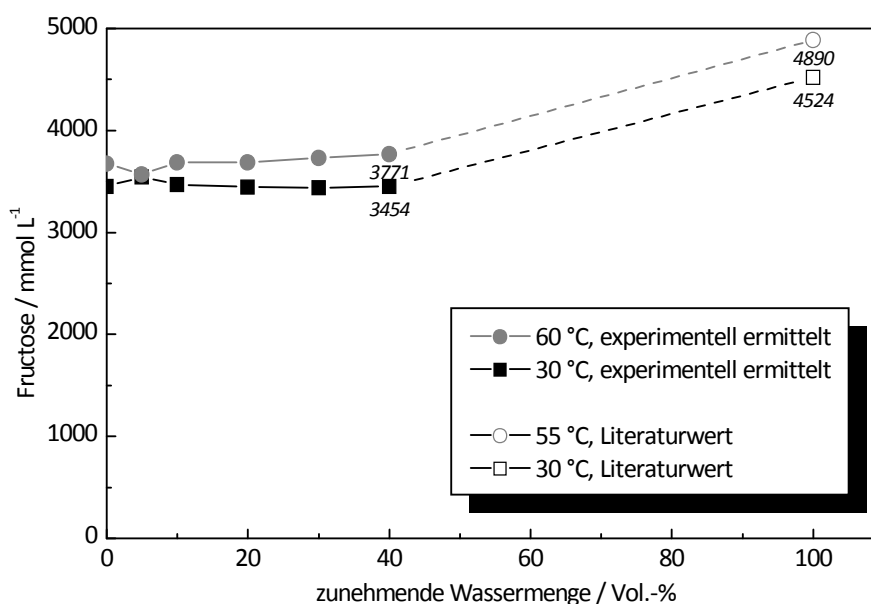


Abbildung 5-7. Löslichkeit von Fructose in DMSO und in DMSO-Wasser-Gemischen mit zunehmendem Wassergehalt bei 30 °C und 60 °C, 10 mL DMSO/DMSO-Wasser Gemisch, 10 g Fructose, 30 min, Literaturdaten aus [165].

DMSO besitzt im Gegensatz zu Sulfolan eine hohe Solvationsstärke [178], die zu einer hohen Fructose-Löslichkeit bereits bei 30 °C führt. Ähnliche Werte werden für Sulfolan erst bei einem Sulfolan-Wasser-Gemisch von 70/30 v/v erreicht. Die hohe Fructose-Löslichkeit ist weiterhin durch die hohe LEWIS-Basizität zu erklären, die für DMSO sogar noch größer ist als für Wasser (vgl. Kapitel 3.4.1) und zu einer starken Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken-Bindung mit Fructose führt [178]. Durch die Zugabe von Wasser zu DMSO wird die Fructose-Löslichkeit zunächst nicht beeinflusst. Weiterhin zeigte sich keine lineare Abhängigkeit der Löslichkeit vom Wassergehalt wie bei Sulfolan. Dies deutet auf andere Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle DMSO und Wasser im Vergleich zu Sulfolan/Wasser hin. Im Gegensatz zu Sulfolan, kommt es aufgrund der starken Donor-Eigenschaften des DMSO-Moleküls auch zu einer starken Wechselwirkung zwischen DMSO und Wasser [167, 178, 179]. Durch die DMSO-Wasser-Clusterbildung werden die Wassermoleküle für die Lösung der Fructose durch DMSO maskiert, so dass die Lösung der Fructose vermutlich nur durch DMSO erfolgt. Dies würde den konstanten Verlauf der Fructose-Löslichkeit in *Abbildung 5-7* unabhängig von der Temperatur erklären. Da geringe Mengen DMSO in Wasser nur einen geringen Effekt auf die Wasserstruktur besitzen, wird wahrscheinlich bei noch höheren Wassermengen die Fructose-Löslichkeit ansteigen [167].

5.1.4 Einfluss des Wassergehaltes

Bei der Untersuchung der Fructose-Löslichkeit (vgl. *Kapitel 5.1.3*) in Sulfolan zeigte sich, dass Sulfolan eine schlechte Löslichkeit für Fructose besitzt (44 mmol L^{-1} bei 30°C). Mit zunehmendem Wassergehalt in einem Sulfolan-Wasser-Gemisch wird auch die Fructose-Löslichkeit erhöht. Im Folgenden sollte untersucht werden, welchen Einfluss ein Lösungsmittelgemisch Sulfolan-Wasser mit unterschiedlichen Wassergehalten auf die HMF-Bildung (Ausbeute, Bildungsgeschwindigkeit) hat.

In *Abbildung 5-8* sind die Konzentrationsverläufe von Fructose und HMF für vier unterschiedliche Sulfolan-Wasser-Gemische als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Das gebildete Reaktionswasser wurde in den Darstellungen vernachlässigt. Unter Annahme einer vollständigen Umsetzung der eingesetzten Fructose-Menge von $1,91 \text{ g}$ zu HMF mit 100%iger Selektivität würden etwa $0,57 \text{ g}$ Wasser gebildet werden. Bezogen auf das eingesetzte Gesamtvolumen (Lösungsmittelgemisch, konz. HCl) sind dies lediglich ca. 3 Vol.-%.

Aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen für Fructose in *Abbildung 5-8* geht hervor, dass mit zunehmendem Wassergehalt des Lösungsmittelgemisches die Geschwindigkeit des Fructose-Umsatzes abnimmt. Gleichzeitig verringert sich mit zunehmendem Wassergehalt die Anfangsgeschwindigkeit der HMF-Bildung, wie es an den Konzentrations-Zeit-Verläufen für HMF in *Abbildung 5-8* zu erkennen ist. Bis zu einem Wassergehalt von etwa 23 Vol.-% werden innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit ca. 400 mmol L^{-1} HMF gebildet. Dies entspricht einer Ausbeute von ca. 60 %. Bei Wassergehalten größer 23 Vol.-% verringert sich die Menge gebildeten HMFs. Bei einem Wassergehalt von ca. 42 Vol.-% werden innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit nur noch 91 mmol L^{-1} HMF gebildet, was einer Ausbeute von 14 % entspricht.

Bei der HPLC Analyse der Reaktionsproben wurden keine Ameisensäure und keine Lävulinsäure detektiert. Es wurde jedoch ein Difructoseanhydrid (DFA) identifiziert, das durch Reaktion zweier Fructose-Moleküle gebildet wird. In der Literatur ist beschrieben, dass bei der Dehydratisierung von Fructose eine Reihe von verschiedenen Difructoseanhydriden gebildet werden können [180, 181]. Zur HPLC-Analyse stand jedoch nur ein DFA (DFA III) zur Verfügung. Es ist jedoch möglich, dass bei gleicher Retentionszeit auch noch andere DFAs als das untersuchte eluieren, so dass die quantifizierte Menge mit Fehlern behaftet sein kann. Weiterhin deuten weitere Peaks in der Nähe des erfassten DFA-Peaks auf weitere Fructo-Oligosaccharide hin.

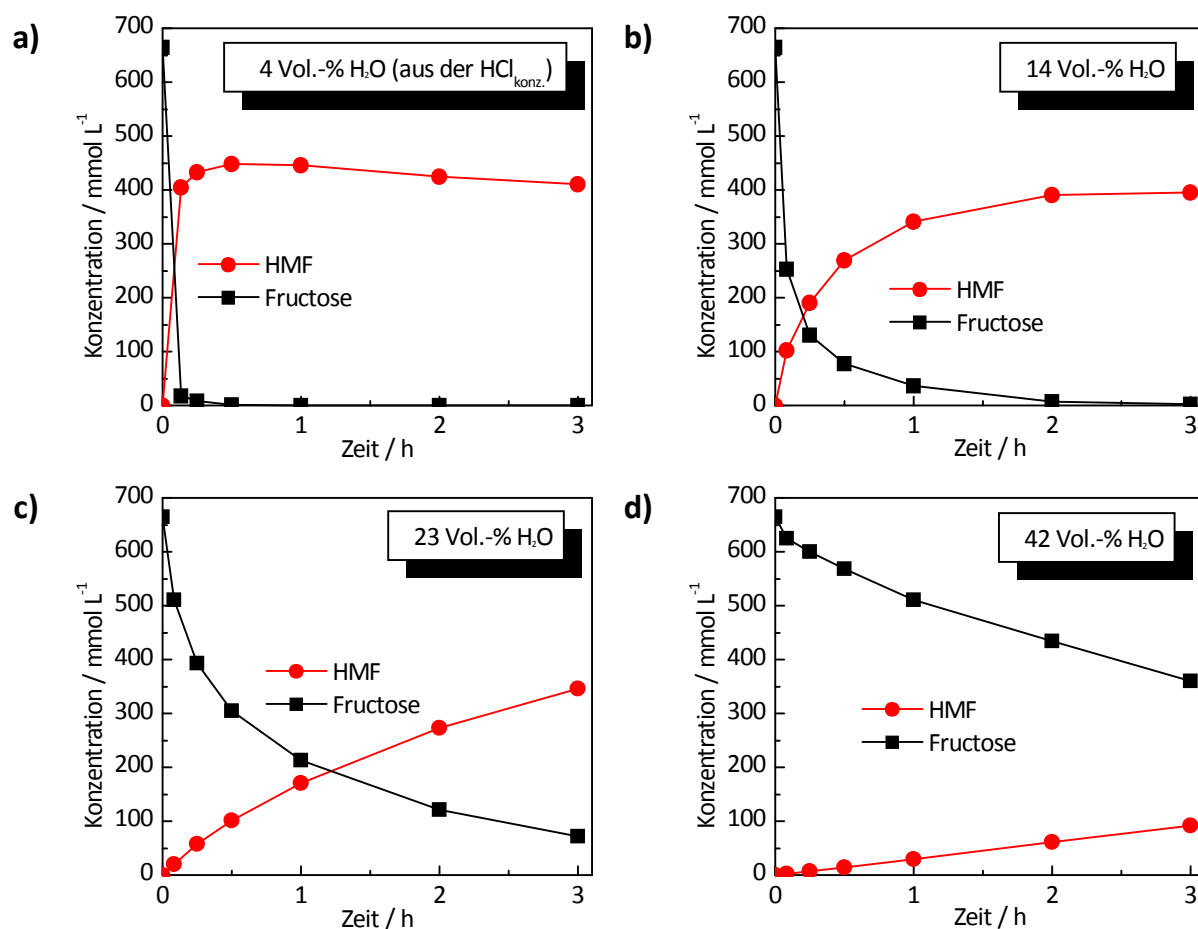


Abbildung 5-8. Konzentration-Zeit-Diagramme des Einflusses der Wassermenge auf die Bildung von HMF in Sulfolan und in Sulfolan-Wasser-Gemischen, a) 4 Vol.-% Wasser, b) 14 Vol.-% Wasser, c) 23 Vol.-% Wasser, d) 42 Vol.-% Wasser, 15 mL Sulfolan/Wasser, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

In *Abbildung 5-9* ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf des detektierten DFAs für unterschiedliche Sulfolan-Wasser-Gemische dargestellt.

Aus *Abbildung 5-9* ist ersichtlich, dass das gebildete DFA im Reaktionsverlauf wieder abgebaut wird. Weiterhin zeigt sich, dass der Abbau des DFAs mit zunehmendem Wassergehalt langsamer verläuft. Damit ergibt sich ein analoger Zusammenhang zur Dehydratisierung der Fructose (vgl. *Abbildung 5-8*), bei der ebenfalls ein zunehmender Wassergehalt zu einer Verringerung des Fructose-Umsatzes führt. In *Kapitel 5.1.5* wird auf die Dehydratisierung des DFAs in Sulfolan und DMSO näher eingegangen.

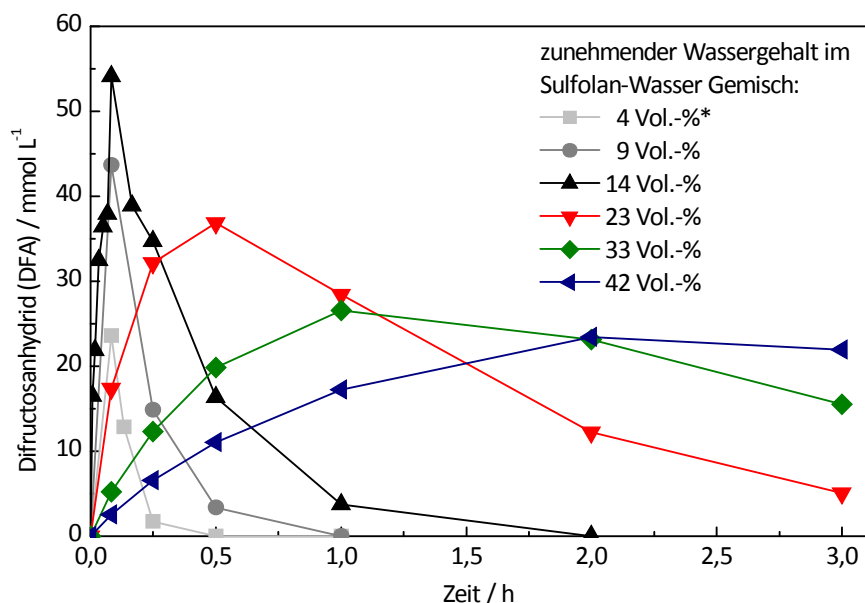


Abbildung 5-9. Konzentrations-Zeit-Verlauf der DFA-Bildung und dessen Abbaus für verschiedene Sulfolan-Wasser-Gemische (Wasser aus konz. HCl mit berücksichtigt), *Wasser aus konz. HCl, 15 mL Sulfolan/Wasser, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Die Experimente zeigen, dass Wasser im Sulfolan-Gemisch zu einer Verringerung in der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dadurch verringert sich auch die HMF-Ausbeute, die innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit erhalten werden kann. Die HMF-Selektivitäten bei vollständigem Fructose-Umsatz unterscheiden sich dagegen nicht signifikant für Wassergehalte bis 33 Vol.-%. und liegen bei ca. 60 %. Der Versuch mit 42 Vol.-% Wasser zeigte nach drei Stunden Reaktionszeit nur einen geringen Fructose-Umsatzes von 46 % mit einer HMF-Selektivität von 30 %.

Die folgenden Versuche wurden im Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v durchgeführt, da eine geringe Menge Wasser eine höhere Fructose-Löslichkeit bedingt. Damit wird ein Kompromiss zwischen hoher HMF-Bildungsgeschwindigkeit und guter Fructose-Löslichkeit geschlossen.

5.1.4.1 Vergleichsexperiment mit DMSO

Die *Abbildung 5-10* zeigt vergleichend mit den Experimenten mit Sulfolan den Einfluss des Wassergehaltes auf die Dehydratisierung der Fructose bei unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen.

Aus *Abbildung 5-10* ersichtlich, zeigen die Konzentrations-Zeit-Verläufe für HMF und Fructose eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Wassermenge. Das Ergebnis ist vergleichbar zu denen unter Verwendung verschiedener Sulfolan-Wasser-Gemische (vgl. *Abbildung 5-8*). Im Gegensatz zu den Versuchen mit Sulfolan

ist jedoch die Geschwindigkeit des Fructose-Abbaus mit DMSO bzw. mit den DMSO-Wasser-Gemischen geringer. Die Abnahme in der Anfangsgeschwindigkeit der HMF-Bildung liegt in vergleichbarer Größenordnung.

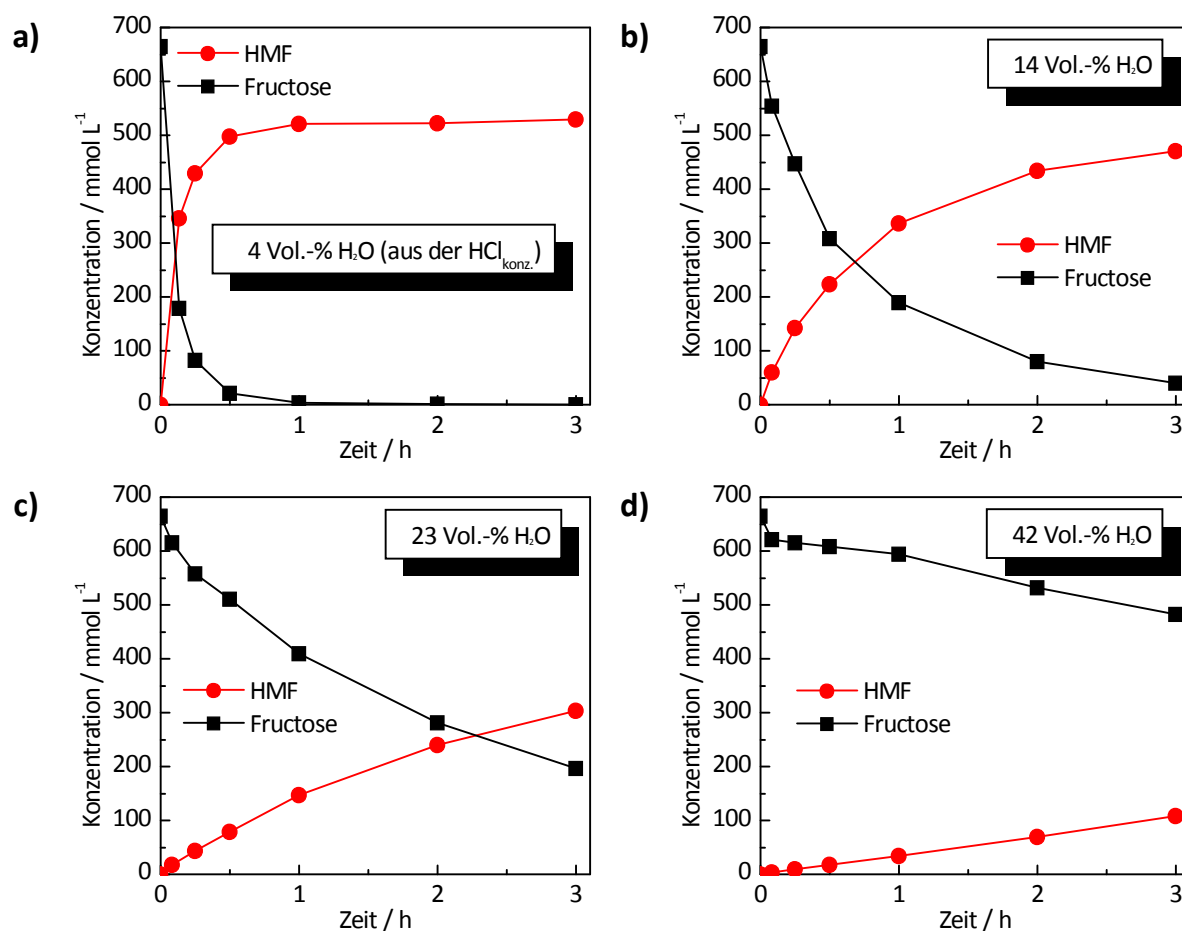


Abbildung 5-10 Konzentration-Zeit-Diagramme des Einflusses der Wassermenge auf die Bildung von HMF in DMSO und in DMSO-Wasser-Gemischen, a) 4 Vol.-% Wasser, b) 14 Vol.-% Wasser, c) 23 Vol.-% Wasser, d) 42 Vol.-% Wasser, 15 mL DMSO/Wasser, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Es zeigt sich eine insgesamt um etwa 10 % höhere HMF-Ausbeute bei 4 Vol.-% bis 14 Vol.-% Wasser mit DMSO im Gemisch im Vergleich zu Sulfolan. Bei 23 Vol.-% Wasser ist dagegen mit Sulfolan im Gemisch die HMF-Ausbeute um etwa 6 % höher als mit DMSO. Dies könnte durch die geringere Geschwindigkeit des Fructose-Abbaus mit DMSO im Gemisch erklärt werden. Bei höheren Wassergehalten ist die HMF-Ausbeute mit beiden Lösungsmitteln gleich.

Die HMF-Selektivitäten sind insgesamt für die Versuche mit DMSO höher als in den Versuchen mit Sulfolan und liegen für Wassergehalte bis 14 Vol.-% bei vollständigem Fructose-Umsatz bei ca. 75 % (vgl. Sulfolan HMF-Selektivität ca. 60 %). Selbst bei 42 Vol.-% Wasser im Gemisch wird bei niedrigem Fructose-Umsatz von 36 % bereits

eine HMF-Selektivität von 61 % erhalten. Mit Sulfolan-Wasser war bei gleichem Volumenverhältnis Sulfolan/Wasser die HMF-Selektivität dagegen um etwa die Hälfte geringer.

Bei der HPLC-Analytik wurde in keinen Proben Ameisensäure und Lävulinsäure identifiziert. Vergleichbar mit den Versuchen in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen wurde ein Difructoseanhydrid (DFA III) identifiziert.

In *Abbildung 5-11* ist das Konzentrations-Zeit-Diagramm von DFA III für unterschiedliche DMSO-Wasser-Gemische dargestellt.

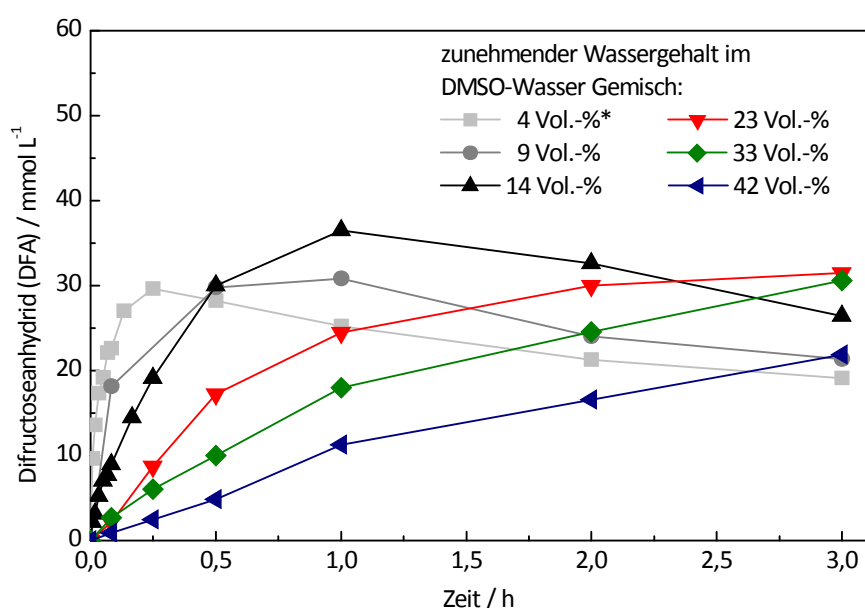


Abbildung 5-11. Konzentrations-Zeit-Verlauf der DFA III-Bildung und dessen Abbaus für verschiedene DMSO-Wasser-Gemische (Wasser aus konz. HCl mit berücksichtigt), *Wasser aus konz. HCl, 15 mL DMSO/Wasser, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Bei einem Vergleich der Konzentrations-Zeit-Verläufe von DFA bei unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen (*Abbildung 5-11*) und unterschiedlichen Sulfolan-Wasser-Gemischen (*Abbildung 5-9*) zeigt sich, dass bei den DMSO-Wasser-Gemischen einerseits sowohl weniger DFA gebildet wird als auch mit einer geringeren Geschwindigkeit, und andererseits wird die Substanz insbesondere für Wassergehalte ab 23 Vol.-% innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit nicht oder nur sehr langsam wieder abgebaut. Der vergleichsweise höhere Fructose-Umsatz unabhängig vom Wassergehalt bei den Sulfolan-Wasser-Gemischen (vgl. *Abbildung 5-8*) könnte daher durch die insgesamt höhere Bildung von DFA erklärt werden. Die höhere HMF-Ausbeute nach drei Stunden Reaktionszeit bei 23 Vol.-% Wasser im Sulfolan-Wasser-Gemisch könnte durch die schnellere Abreaktion des DFAs bewirkt werden.

Im Folgenden wurde eine Dehydratisierung von DFA III in Sulfolan und vergleichsweise in DMSO durchgeführt. Damit sollte untersucht werden, ob durch einen Abbau von DFA III Fructose und HMF gebildet werden.

5.1.5 HMF-Herstellung aus DFA III in Sulfolan und in DMSO

Bei der Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes auf die HMF-Ausbeute wurde durch die HPLC-Analytik ein Difructoseanhydrid in den Proben identifiziert (vgl. *Kapitel 5.1.4*). Dieses wird in den unterschiedlichen Sulfolan-Wasser-Gemischen vergleichsweise schnell wieder abgebaut. In den DMSO-Wasser-Gemischen wird es dagegen nur sehr langsam abgebaut. Durch einen Versuch mit DFA III als Substrat wurde untersucht, ob durch den Abbau von DFA III Fructose und HMF gebildet werden.

In *Abbildung 5-12* sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme zur HMF-Herstellung aus DFA III in Sulfolan und DMSO vergleichend dargestellt. Es wurde eine Achseneinteilung bis 700 mmol L^{-1} gewählt, da bei vollständiger Umsetzung der eingesetzten Menge DFA III (ca. 330 mmol L^{-1}), ca. 660 mmol L^{-1} HMF gebildet werden sollten.

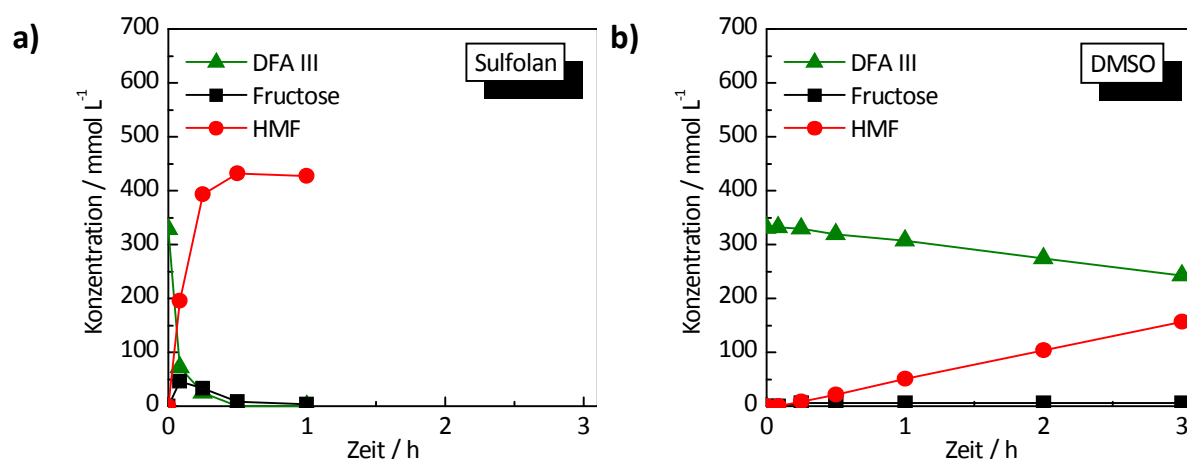


Abbildung 5-12. HMF-Herstellung aus DFA III in a) Sulfolan und b) DMSO, 15 mL Lösungsmittel, 330 mmol L^{-1} DFA III, 0,945 mL konz. HCl, 60°C .

Aus *Abbildung 5-12* geht hervor, dass bei Abreaktion von DFA III überwiegend HMF und nur geringe Mengen Fructose sowohl in Sulfolan als auch in DMSO gebildet werden. Vermutlich ist jedoch die Geschwindigkeit des Fructose-Abbaus zu HMF schneller als die Bildung von Fructose aus dem DFA (vgl. *Abbildung 5-13*). Dadurch ist die tatsächliche Menge gebildeter Fructose analytisch nicht feststellbar.



Abbildung 5-13. Vereinfachtes Reaktionsschema der Bildung von Fructose und HMF aus DFA, k_1 und k_2 sind Geschwindigkeitskonstanten.

Weiterhin zeigt sich in *Abbildung 5-12*, dass die Geschwindigkeit des DFA-Umsatzes und der HMF-Bildung in Sulfolan um ein Vielfaches größer ist als in DMSO. Innerhalb einer Stunde werden in Sulfolan $426,5 \text{ mmol L}^{-1}$ HMF gebildet, was einer Ausbeute von ca. 64 % entspricht. In DMSO werden bei gleicher Reaktionszeit dagegen nur etwa 156 mmol L^{-1} HMF gebildet, was einer Ausbeute von nur ca. 21 % entspricht. Der DFA-Umsatz ist in Sulfolan nach einer Stunde vollständig, während in DMSO der DFA-Umsatz bei nur 33 % liegt. Die Lösung des DFAs war in DMSO vollständig, so dass die geringere HMF-Bildung nicht durch eine schlechte DFA-Löslichkeit hervorgerufen wird. Der geringe DFA-Umsatz in DMSO ist vergleichbar mit dem geringen DFA-Abbau bei den unterschiedlichen DMSO-Wasser-Gemischen (vgl. *Abbildung 5-11*). Zur Spaltung des DFAs wird wahrscheinlich ähnlich wie bei der Hydrolyse von Saccharose Wasser als Reaktionspartner benötigt. Das bei den Versuchen in der Reaktionslösung vorliegende Wasser kommt zunächst aus der konzentrierten HCl. Im weiteren Reaktionsverlauf wird durch die Dehydratisierung der gebildeten Fructose zusätzlich Wasser gebildet. In DMSO ist die Wechselwirkung mit Wasser aufgrund der stärkeren Donoreigenschaften des Lösungsmittels im Vergleich zu Sulfolan (vgl. *Kapitel 3.4.1*) höher. Damit verringert sich die Wasseraktivität. Aus der geringen Wasseraktivität folgt ein geringer DFA-Umsatz im DMSO. Weiterhin könnte die unterschiedliche Wechselwirkung mit der Katalysatorsäure HCl einen Einfluss auf die unterschiedliche Reaktivität in den Lösungsmitteln haben (vgl. *Kapitel 5.1.2.1*). Die höhere Protonen-Aktivität in Sulfolan führt dabei zu einem schnelleren DFA-Umsatz.

In Sulfolan als Lösungsmittel wird mit DFA als Substrat bei vollständigem Umsatz eine vergleichbare HMF-Ausbeute und HMF-Selektivität wie mit Fructose als Edukt bei gleichem Umsatz erhalten (HMF-Ausbeute und HMF-Selektivität mit DFA: 64 %; mit Fructose: 67 %). Die dafür notwendige Reaktionszeit beträgt lediglich eine Stunde. Es muss daher ein ähnlicher Reaktionsverlauf bei beiden Edukten vorliegen. Mit DMSO als Lösungsmittel sind zum Erreichen eines vollständigen DFA-Umsatzes dagegen deutlich längere Reaktionszeiten notwendig. Nach drei Stunden Reaktionszeit liegt der DFA-Umsatz bei lediglich 33 %. Mit Fructose als Edukt lag indessen nach drei Stunden Reaktionszeit ein vollständiger Fructose-Umsatz vor (vgl. *Abbildung 5-10a*). Die HMF-Selektivitäten in DMSO für DFA als Edukt und Fructose als Substrat unterscheiden sich bei geringen Umsätzen, da bei Fructose als Edukt aus der Fructose DFA gebildet wird, welches die HMF-Selektivität verringert. Bei DFA als Edukt liegt bei einem DFA-Umsatz von 33% die HMF-Selektivität bei ca. 64 %. Dagegen wird bei ähnli-

chem Fructose-Umsatz (35 %) nur eine HMF-Selektivität von 49 % erhalten. Die Selektivität zu DFA liegt bei ca. 12 %. Insgesamt ergibt sich also eine Selektivität von ca. 61 % für die Bildung von DFA und HMF aus Fructose. Es wird vermutet, dass bei Einsatz von DFA als Edukt mit DMSO als Lösungsmittel bei vollständigem DFA-Umsatz analog zu Sulfolan eine mit Fructose als Edukt vergleichbare HMF-Ausbeute und HMF-Selektivität erhalten wird.

Die Versuche haben gezeigt, dass aus dem bei der Dehydratisierung von Fructose intermediär gebildeten DFA III HMF gebildet wird. Allerdings ist die Reaktion zu HMF nicht vollständig selektiv und die Schwarzfärbung der Reaktionslösung deutet auf die Bildung von Braunprodukten hin.

5.1.6 Einfluss der Fructose-Konzentration

Die bisherigen Untersuchungen wurden mit einer Fructose-Konzentration von ca. 9 Gew.-% durchgeführt. Im Folgenden wurde die Fructose-Anfangskonzentration im Bereich von 66 mmol L^{-1} bis 1984 mmol L^{-1} Fructose, entsprechend einer 1 Gew.-%igen bis ca. 22 Gew.-%igen Fructose-Lösung, variiert und ihr Einfluss auf die HMF-Selektivität im Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v untersucht.

In *Abbildung 5-14* sind die HMF-Selektivitäten in Abhängigkeit des Fructose-Umsatzes bei unterschiedlichen Fructose-Anfangskonzentrationen dargestellt.

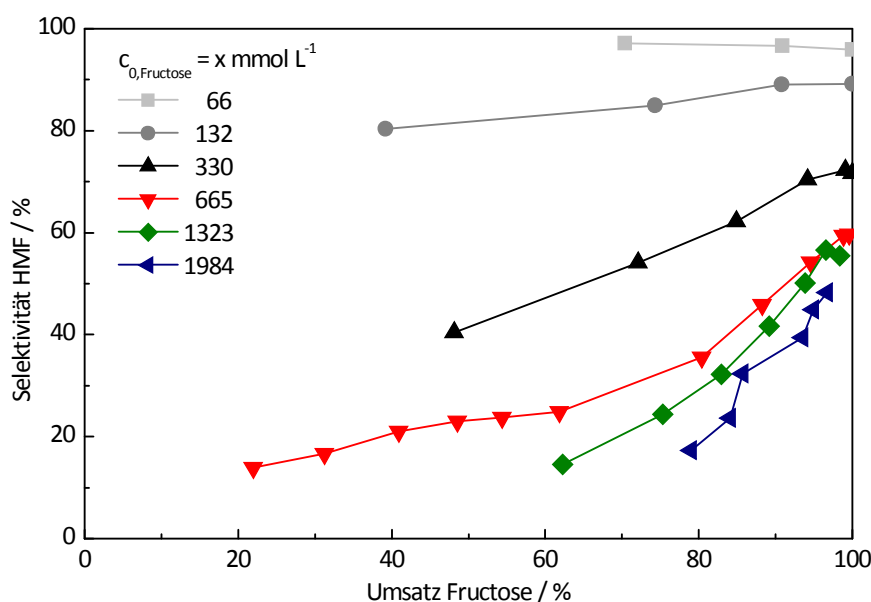


Abbildung 5-14. Selektivität-Umsatz-Diagramm des Einflusses der Fructose-Anfangskonzentration c_0 auf die HMF-Selektivität in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 66 mmol L^{-1} bis 1984 mmol L^{-1} Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60°C .

Aus *Abbildung 5-14* ersichtlich, führt eine Erhöhung der Fructose-Anfangskonzentration zu einer Verringerung der HMF-Selektivität. Nur für sehr geringe Fructose-Anfangskonzentrationen (66 mmol L^{-1}) wird eine fast vollständige Selektivität zu HMF (96 %) bei vollständigem Fructose-Umsatz erreicht. Bei Fructose-Anfangskonzentrationen im Bereich von 123 mmol L^{-1} und 330 mmol L^{-1} liegen die HMF-Selektivitäten zwischen 89 % und 72 % bei jeweils vollständigem Fructose-Umsatz. Höhere Fructose-Anfangskonzentrationen ($\geq 665 \text{ mmol L}^{-1}$ Fructose) führen zu HMF-Selektivitäten zwischen 50 % und 60 %.

Der Selektivitätsverlauf bei Fructose-Anfangskonzentrationen $\geq 330 \text{ mmol L}^{-1}$ zeigt eine zunehmende HMF-Selektivität mit fortschreitendem Umsatz. Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn der Reaktion vorrangig Nebenprodukte (wie z. B. Difructoseanhydride) gebildet werden, die dann im Reaktionsverlauf zu HMF umgesetzt werden (vgl. *Kapitel 5.1.5*). Ein möglicher autokatalytischer Reaktionsablauf wie er bei HIRTH [182] für einen ähnlichen Selektivitätsverlauf postuliert wird, ist unwahrscheinlich, da keine Ameisensäure und keine Lävulinsäure bei der HPLC-Analyse detektiert wurde.

Nach KUSTER [48] steigt durch Erhöhung der Eduktkonzentration das Risiko der Bildung von Braunprodukten (Humine) durch reaktive Reaktionsintermediate, was zu einer geringen Selektivität zu HMF führt. Für nicht-wässrige Systeme (z. B. DMSO [183], PEG 600 [184]) sind auch mit hoch konzentrierten Fructose-Konzentrationen (bis zu 50 Gew.-%) Selektivitäten um 65 % möglich, da eine geringe Wasserkonzentration zur Bildung von Difructoseanhydriden führt, die das Risiko der Humin-Bildung verringern. Unter Verwendung von Sulfolan oder Sulfolan-Wasser-Gemischen wird das gebildete Difructoseanhydrid im Reaktionsverlauf jedoch wieder abgebaut (vgl. *Abbildung 5-9, Abbildung 5-15*). Dadurch wird einerseits die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Braunprodukten erhöht, jedoch andererseits auch eine Weiterreaktion zu HMF begünstigt (vgl. *Kapitel 5.1.5*).

In *Abbildung 5-15* ist der Konzentrationsverlauf des Difructoseanhydrids bei unterschiedlichen Fructose-Anfangskonzentrationen in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v dargestellt.

Aus *Abbildung 5-15* ist ersichtlich, dass eine unmittelbare Bildung von Difructoseanhydrid erfolgt. Dies bestätigt die oben beschriebene Theorie der vorrangigen Bildung von Nebenprodukten zu Beginn der Reaktion. Weiterhin zeigt sich mit fortschreitendem Reaktionsverlauf ein Abbau des Difructoseanhydrids. Dabei ist bei allen untersuchten Fructose-Anfangskonzentrationen der DFA-Abbau nach drei Stunden Reaktionszeit annähernd vollständig. In *Kapitel 5.1.5* wurde gezeigt, dass durch den DFA-Abbau Fructose und HMF gebildet werden. Bei vollständigem DFA-Umsatz (DFA-

Anfangskonzentration 330 mmol L^{-1}) lag die HMF-Selektivität bei 64 % (reines Sulfolan als Lösungsmittel).

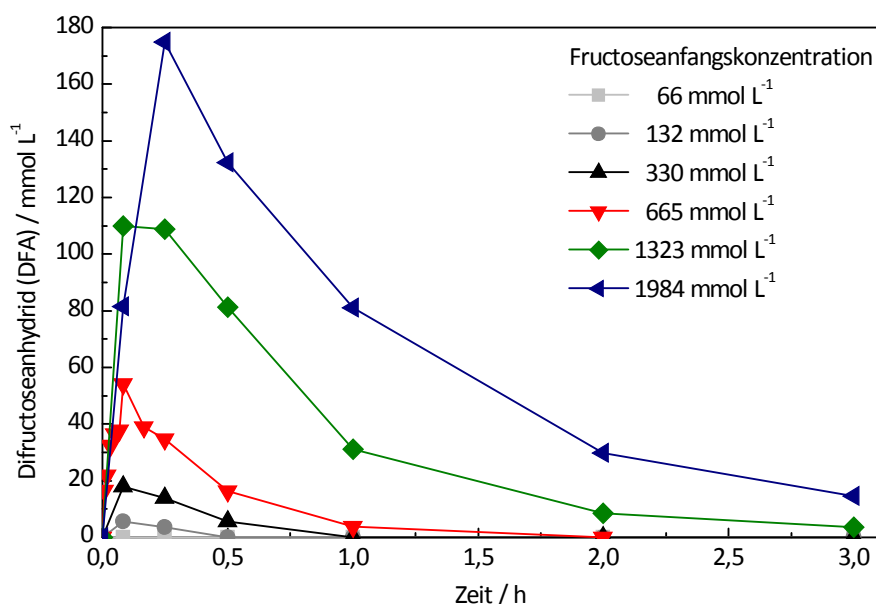


Abbildung 5-15. Konzentrations-Zeit-Verlauf der DFA-Bildung und des DFA-Abbaus bei der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser, 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 66–1984 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

CAES und RAINES [151] untersuchten bei der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan mit LiCl als Katalysator ebenfalls die Abhängigkeit von der Fructose-Konzentration. Sie änderten das Sulfolan/Fructose-Verhältnis im Bereich zwischen 13,5:1 und 27:1 und konnten keinen Einfluss der Fructose-Konzentration auf die HMF-Ausbeute feststellen. Die HMF-Ausbeute lag bei ca. 65 %. Der entsprechende Fructose-Umsatz wurde leider nicht angegeben. In dieser Arbeit wurde im Gegensatz zu den Versuchen von CAES und RAINES das Sulfolan/Fructose-Verhältnis im Bereich zwischen 5:1 und 149:1 verändert. Bei einem mit den Versuchen von CAES und RAINES vergleichbarem Sulfolan/Fructose-Verhältnis im Bereich zwischen 15:1 und 30:1 (entspricht 330 mmol L^{-1} und 665 mmol L^{-1} Fructose in dieser Arbeit) zeigte sich in dieser Arbeit eine deutliche Abhängigkeit der HMF-Ausbeute von der Fructose-Konzentration (vgl. *Abbildung 5-14*). Die HMF-Ausbeute variierte für Fructose-Anfangskonzentrationen zwischen 330 mmol L^{-1} und 665 mmol L^{-1} bei jeweils vollständigem Fructose-Umsatz zwischen 72 % (330 mmol L^{-1}) und 60 % (665 mmol L^{-1}).

BINDER und RAINES [185] beschrieben, dass im Lösungsmittelsystem Dimethylacetamid-LiCl (DMA-LiCl) eine Assoziation von Lithium-Ionen mit DMA (starke LEWIS-Basizität ähnlich DMSO [138]) stattfindet, was zur Bildung von DMA-Li⁺ Kationen und einer hohen Konzentration schwach gebundener Chlorid-Ionen führt (Ionenpaar-Bildung). Dadurch entsteht eine Art ionische Flüssigkeit. Die Chlorid-Ionen können

dann mit Hydroxylgruppen wechselwirken, so dass z. B. Cellulose gelöst werden kann und anschließend mit einem Katalysator zu HMF umgesetzt werden kann [84]. Vermutlich bildet das Lösungsmittelsystem Sulfolan-LiCl eine ähnliche *ionische Flüssigkeit*, trotzdem dass Sulfolan eine um etwa die Hälfte geringere LEWIS-Basizität im Vergleich zu DMA oder DMSO besitzt (vgl. *Kapitel 3.4.1*). Es ist denkbar, dass durch die nur schwach gebundenen Chlorid-Ionen die intramolekularen Wasserstoffbrücken der Fructose-Moleküle aufgebrochen werden könnten, so dass innerhalb des von CAES und RAINES untersuchten Konzentrationsbereiches der Fructose keine intramolekularen Wechselwirkungen vorliegen, die zu den in *Kapitel 5.1.6* beschriebenen Nebenreaktionen führen. BROWN et al. [104] beschrieben 1982 bereits eine vollständige Umsetzung von Fructose (0,22 mmol, ca. 314 mmol L⁻¹) zu HMF in Sulfolan (0,7 mL) innerhalb von 45 Minuten bei 100 °C mit Ammoniumchlorid (NH₄Cl, 0,1 mol-% bzgl. Fructose) als Katalysator. Vermutlich führte hier ebenfalls die Ausbildung einer Art ionischen Flüssigkeit zu der in der Literaturstelle beschriebenen quantitativen HMF-Ausbeute. Die katalytische Aktivität von LiCl bzw. NH₄Cl, die zur Dehydratisierung führt, ist jedoch nicht ganz klar. Vermutlich kommt es zur In-situ-Bildung von HCl, welches dann den eigentlichen Katalysator darstellt.

5.1.6.1 Vergleichsexperiment mit DMSO

Der Einfluss der Fructose-Anfangskonzentration auf die HMF-Selektivität wurde vergleichend mit einem DMSO-Wasser-Gemisch 90/10 v/v durchgeführt.

In *Abbildung 5-16* ist der Selektivitätsverlauf von HMF in Abhängigkeit des Fructose-Umsatzes für Fructose-Anfangskonzentrationen von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹, entsprechend einer 1 Gew.-% Fructose-Lösung bis ca. 25 Gew.-% Fructose-Lösung, dargestellt.

Bei einem Vergleich von *Abbildung 5-16* mit *Abbildung 5-14* (Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Reaktion in Sulfolan/Wasser) ist zu erkennen, dass die Selektivität zu HMF bei Durchführung der Reaktion in DMSO/Wasser ebenfalls mit zunehmender Fructose-Anfangskonzentration abnimmt. Bei Betrachtung der Selektivitätswerte zeigt sich jedoch, dass im DMSO-Wasser-Gemisch eine vergleichsweise insgesamt höhere Selektivität zu HMF erhalten wird als im Sulfolan-Wasser-Gemisch. Bis zu einer Fructose-Anfangskonzentration von ca. 330 mmol L⁻¹ liegen die HMF-Selektivitäten bei > 90 %. Für eine Fructose-Anfangskonzentration von 664 mmol L⁻¹ werden bei 94 % Umsatz immer noch 75 % Selektivität zu HMF erreicht, während im Sulfolan-Wasser-Gemisch nur 60 % HMF-Selektivität (100 % Fructose-Umsatz) erhalten werden. Im Gegensatz zum Selektivitätsverlauf im Sulfolan-Wasser-Gemisch sind die Selektivitätswerte von HMF im DMSO-Wasser-Gemisch über den gesamten Reaktionsverlauf annähernd konstant für die jeweilige Fructose-Anfangskonzentration. Es

wird angenommen, dass die vergleichsweise höheren Selektivitätswerte für HMF im DMSO-Wasser-Gemisch durch eine geringere Bildung von Nebenprodukten erreicht werden. Ameisensäure und Lävulinsäure werden in beiden Lösungsmitteln nicht gebildet.

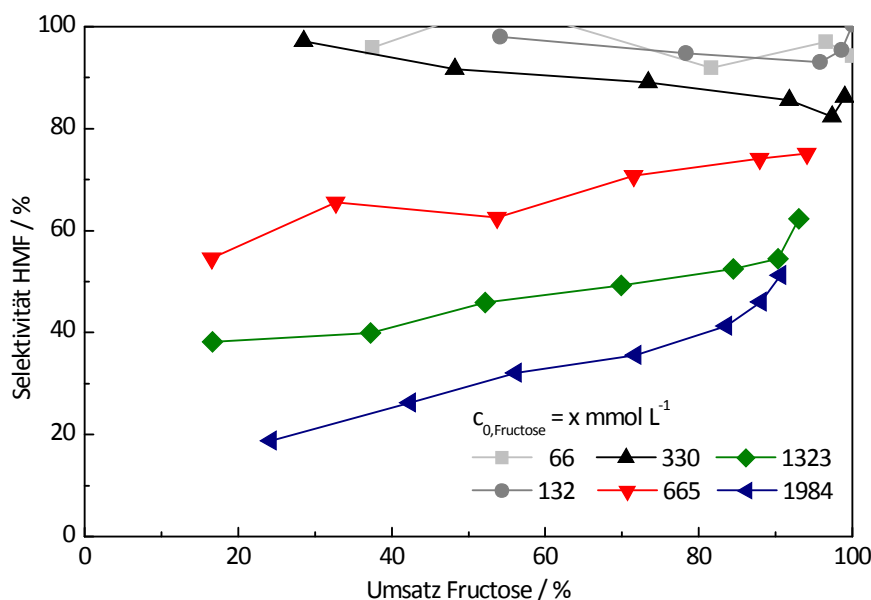


Abbildung 5-16. HMF-Selektivität in Abhängigkeit des Fructose-Umsatzes für Fructose-Anfangskonzentrationen von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹, 15 mL DMSO/Wasser 90/10 v/v, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

In *Abbildung 5-17* ist der Konzentrationsverlauf von Difructoseanhydrid in Abhängigkeit der Reaktionszeit für Fructose-Anfangskonzentrationen im Bereich von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹ bei der Dehydratisierung in DMSO/Wasser dargestellt.

Aus *Abbildung 5-17* ist ersichtlich, dass bei Fructose-Anfangskonzentrationen bis ca. 665 mmol L⁻¹ im DMSO-Wasser-Gemisch nur etwa halb so viel DFA gebildet wird als im Sulfolan-Wasser-Gemisch (vgl. *Abbildung 5-15*). Dies führt vermutlich zu der beschriebenen vergleichsweise höheren Selektivität der HMF-Bildung im DMSO-Wasser-Gemisch bei Fructose-Anfangskonzentrationen bis ca. 665 mmol L⁻¹. Bei höheren Fructose-Anfangskonzentrationen wird in beiden Lösungsmittelgemischen etwa gleich viel DFA gebildet. Weiterhin ist aus *Abbildung 5-17* ersichtlich, dass das gebildete DFA nur sehr langsam wieder abgebaut wird. In *Kapitel 5.1.5* wurde bei Dehydratisierung von DFA (330 mmol L⁻¹) in reinem DMSO als Lösungsmittel ein ähnliches Ergebnis erhalten. Die HMF-Selektivität lag bei ca. 64 % bei 33 % DFA-Umsatz. Der langsame DFA-Umsatz trägt somit zu der beschriebenen höheren HMF-Selektivität in DMSO/Wasser im Vergleich zu Sulfolan/Wasser bei, da weniger Braunprodukte gebildet werden. Würde bei einer Fructose-Anfangskonzentration von 1984 mmol L⁻¹ das gebildete DFA (ca. 160 mmol L⁻¹) noch zu HMF umgesetzt werden, so

könnte vermutlich eine HMF-Selektivität bei vollständigem Fructose- und DFA-Umsatz von > 60 % erhalten werden.

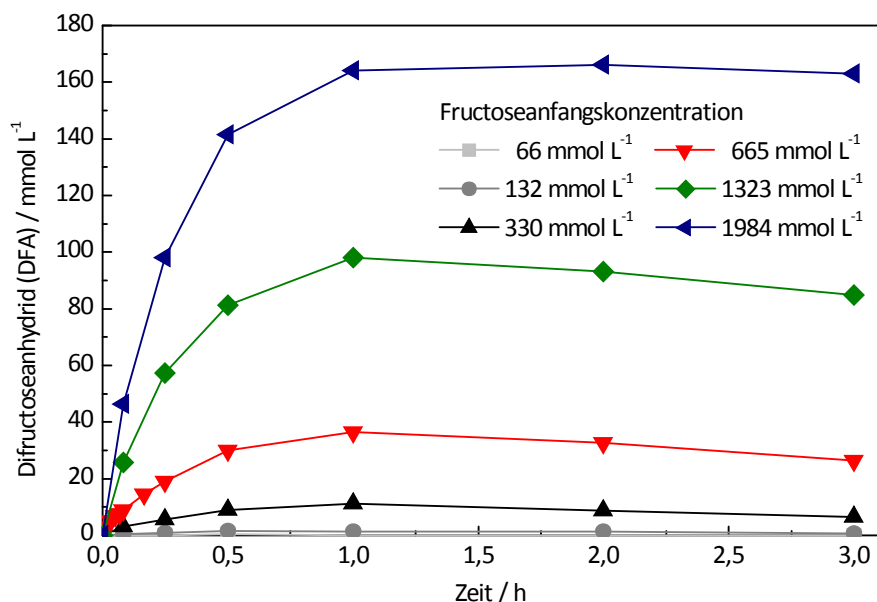


Abbildung 5-17. Konzentrations-Zeit-Verlauf der DFA-Bildung und des DFA-Abbaus bei der Dehydratisierung von Fructose in DMSO/Wasser, 15 mL DMSO/Wasser 90/10 v/v, 66–1984 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

5.1.7 Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie

In der Literatur sind bislang noch keine kinetischen Daten zur Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan beschrieben. Es wurde daher die scheinbare Aktivierungsenergie für die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v durch Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von 40 °C bis 60 °C für eine Fructose-Konzentration von 665 mmol L⁻¹ bestimmt.

Die Dehydratisierung der Fructose wird in der Literatur mit einer Kinetik 1. Ordnung beschrieben [152, 182]. Bei einer Kinetik 1. Ordnung (\triangleq Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Fructosekonzentration abhängig) müsste bei Auftragung des Logarithmusses der relativen Fructose-Konzentration gegen die Zeit eine Gerade durch den Koordinaten-Ursprung erhalten werden [83].

In *Abbildung 5-18* ist für Fructose-Konzentrationen von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹ die logarithmische Auftragung der Fructose-Konzentration gegen die Reaktionszeit dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde für die Fructose-Konzentrationen 66 mmol L⁻¹, 330 mmol L⁻¹ und 1322 mmol L⁻¹ eine lineare Regression durchgeführt.

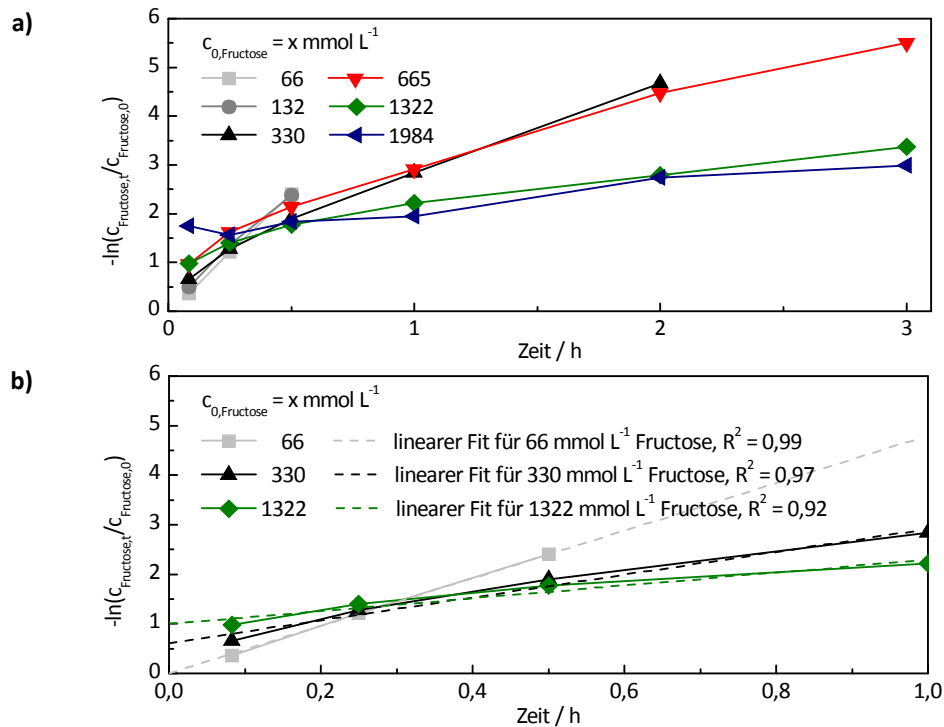


Abbildung 5-18. Auftragung des Logarithmusses der relativen Fructose-Konzentration gegen die Zeit für Fructose-Anfangskonzentrationen von 66–1984 mmol L⁻¹ a) Auftragung aller Fructose-Konzentrationen im untersuchten Versuchszeitraum, b) lineare Regression für Fructose-Konzentrationen von 66 mmol L⁻¹, 330 mmol L⁻¹ und 1322 mmol L⁻¹, 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 66–1984 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-18* geht hervor, dass im Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v nur für geringe Fructose-Konzentrationen bis ca. 132 mmol L⁻¹ Fructose die Dehydratisierung nach einer Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden kann. Bei diesen Fructose-Konzentrationen wird durch lineare Regression eine Gerade durch den Koordinaten-Ursprung erhalten. Für höhere Fructose-Konzentrationen verläuft die Regressionsgerade nicht mehr durch Koordinaten-Ursprung, d. h. die Kinetik ist nicht allein abhängig von der Fructose-Konzentration. Dies ist nach [83] bedingt durch schnelle Reversionsreaktionen der Fructose bei höheren Konzentrationen. Die Kinetik der Dehydratisierung von Fructose im Sulfolan-Wasser-Gemisch 90/10 v/v bei Konzentrationen größer 132 mmol L⁻¹ Fructose muss daher mit einer Reaktionsordnung > 1 beschrieben werden.

Im Folgenden wurde zur Ermittlung der Reaktionsordnung für eine 665 mmol L⁻¹ Fructose-Lösung in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v die Integralmethode (vgl. *Kapitel 4.6.2*) verwendet.

In *Abbildung 5-19* ist die Auswertung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes der Fructose nach einer angenommenen Reaktionsordnung von $n = 1,01$, 1,5 und 2 mittels der Integralmethode dargestellt.

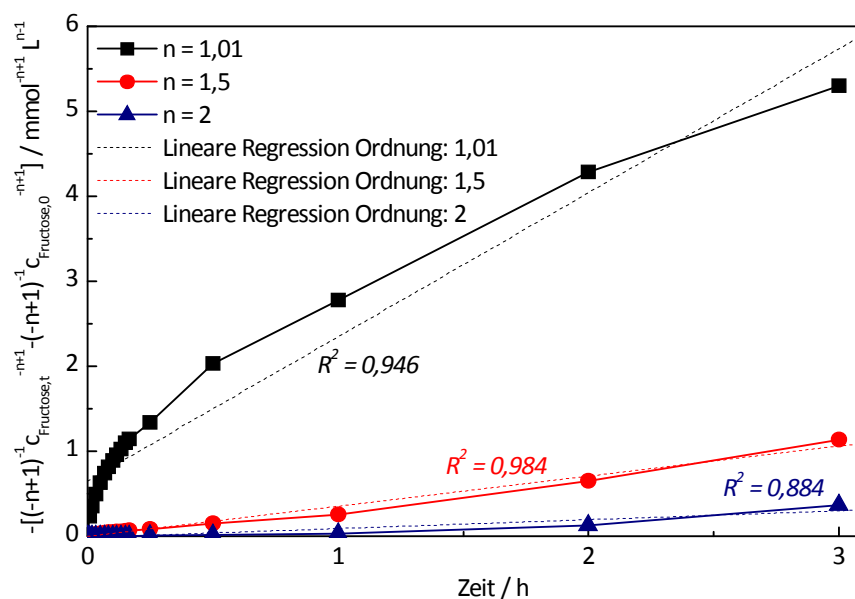


Abbildung 5-19. Ermittlung der Reaktionsordnung nach der Integralmethode für eine 665 mmol L^{-1} Fructose-Lösung in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v bei 60°C , 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 665 mmol L^{-1} Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60°C .

Aus *Abbildung 5-19* ist ersichtlich, dass für eine angenommene Reaktionsordnung von $n = 1,5$ die beste Anpassung der Messwerte erhalten wird. Die Kinetik der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser bei 60°C mit einer Fructose-Konzentration von 665 mmol L^{-1} kann daher formal mit einer Reaktionsordnung von $n = 1,5$ beschrieben werden.

Im Folgenden werden die Konzentrations-Zeit-Verläufen der Fructose bei Dehydratisierung einer 665 mmol L^{-1} Fructose-Lösung in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v bei einer Reaktionstemperatur von 40°C und 50°C ebenfalls nach einer Kinetik 1,5. Ordnung ausgewertet. Die Geschwindigkeitskonstanten, die zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie notwendig sind, werden grafisch aus der jeweiligen Regressionsgeraden ermittelt.

In *Tabelle 5-1* sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten beschrieben.

Tabelle 5-1. Grafisch ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 665 mmol L^{-1} Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 40°C , 50°C , 60°C .

Reaktionstemperatur / $^\circ\text{C}$ (K)	40 (313)	50 (323)	60 (333)
Geschwindigkeitskonstante k / $\text{L}^{0,5} \text{ mmol}^{-0,5} \text{ s}^{-1}$	$8,61 \cdot 10^{-6}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$9,83 \cdot 10^{-5}$

Zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie wird im Folgenden die logarithmierte Form der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

In *Abbildung 5-20* ist das ARRHENIUS-Diagramm der Dehydratisierung der Fructose dargestellt.

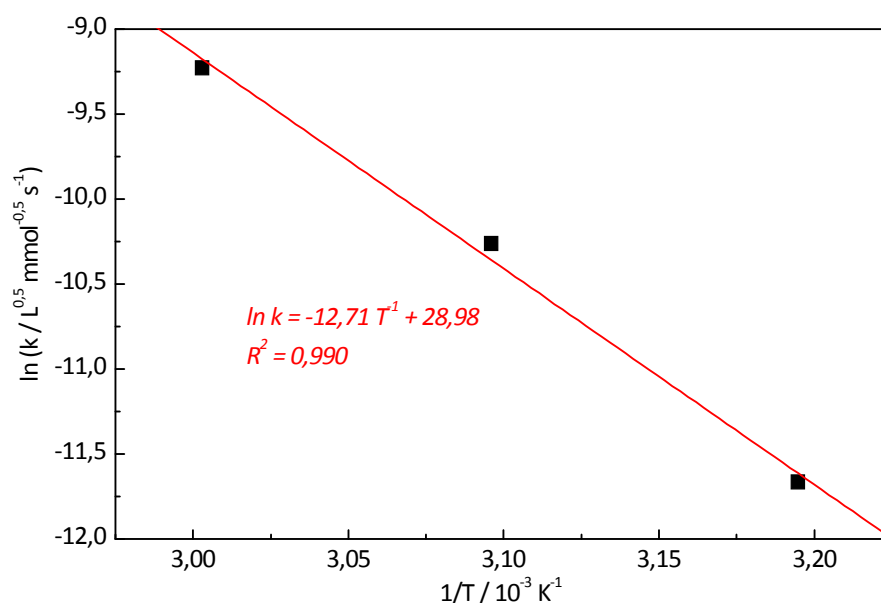


Abbildung 5-20. ARRHENIUS-Diagramm der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v mit konz. HCl als Katalysator, 15 mL Sulfolan/Wasser 90/10 v/v, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 40–60 °C.

Aus *Abbildung 5-20* ist ersichtlich, dass die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten eine hohe Linearität liefert ($R^2 = 0,99$), wodurch die Reaktionsordnung von $n = 1,5$ nochmals bestätigt wird.

Die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser wird im Folgenden aus der Steigung der Regressionsgeraden in der ARRHENIUS-Auftragung berechnet. Es wird eine Aktivierungsenergie von $E_A = 105,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ermittelt.

5.1.7.1 Vergleichsexperiment mit DMSO

In *Abbildung 5-21* ist für Fructose-Konzentrationen von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹ die logarithmische Auftragung der Fructose-Konzentration gegen die Reaktionszeit im Lösungsmittelgemisch DMSO/Wasser 90/10 v/v dargestellt.

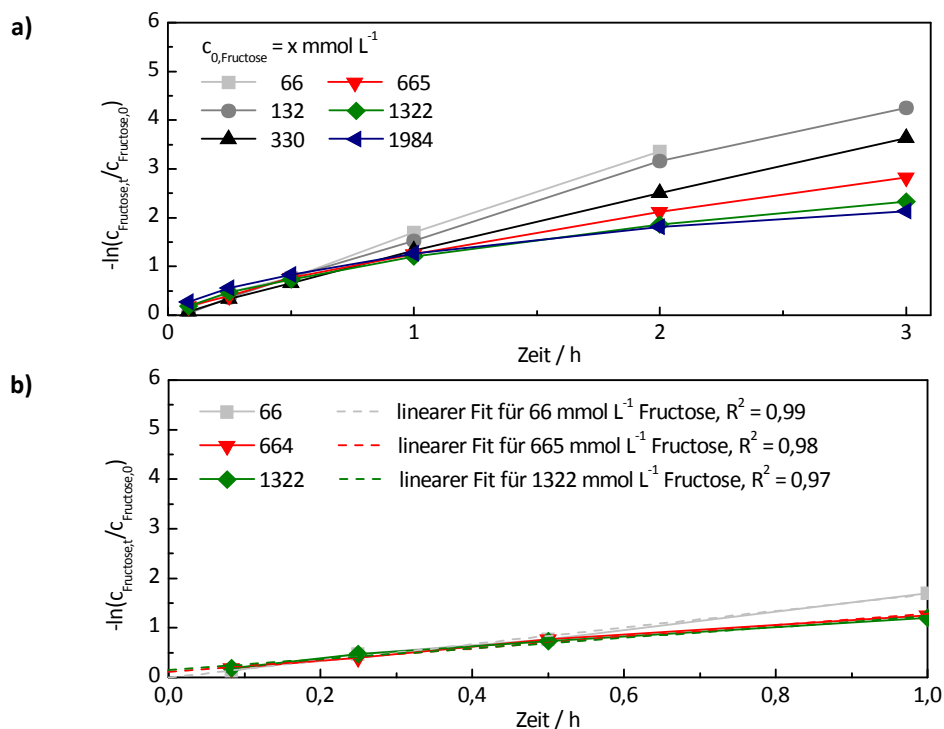


Abbildung 5-21. Auftragung des Logarithmusses der relativen Fructose-Konzentration gegen die Zeit für Fructose-Anfangskonzentrationen von 66–1984 mmol L⁻¹ a) Auftragung aller Fructose-Konzentrationen im untersuchten Versuchszeitraum, b) lineare Regression für Fructose-Konzentrationen von 66 mmol L⁻¹, 665 mmol L⁻¹ und 1322 mmol L⁻¹, 15 mL DMSO/Wasser 90/10 v/v, 66–1984 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-21* geht hervor, dass für das Lösungsmittelgemisch DMSO/Wasser 90/10 v/v im Gegensatz zu Sulfolan/Wasser 90/10 v/v (vgl. *Abbildung 5-18*) bis zu einer Konzentration von 665 mmol L⁻¹ Fructose die Dehydratisierung der Fructose nach einer Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden kann. Bei höheren Fructose-Konzentrationen liegt vergleichbar zu Sulfolan/Wasser formal eine höhere Reaktionsordnung aufgrund schneller Reversionsreaktionen der Fructose vor.

Es wurden die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Fructose bei Dehydratisierung in DMSO/Wasser 90/10 v/v bei 40 °C und 50 °C Reaktionstemperatur ebenfalls mit einer Kinetik 1. Ordnung ausgewertet und die Geschwindigkeitskonstanten aus der jeweiligen Regressionsgerade ermittelt.

In *Tabelle 5-2* sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten beschrieben.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird im Folgenden die logarithmierte Form der Geschwindigkeitskonstanten gegen die logarithmierte Temperatur aufgetragen.

In *Abbildung 5-22* ist das *ARRHENIUS*-Diagramm der Dehydratisierung der Fructose in DMSO/Wasser dargestellt.

Tabelle 5-2. Grafisch ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k der Dehydratisierung von Fructose in DMSO/Wasser, 15 mL DMSO/Wasser 90/10 v/v, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 40 °C, 50 °C, 60 °C.

Reaktionstemperatur / °C (K)	40 (313)	50 (323)	60 (333)
Geschwindigkeitskonstante k / L mmol ⁻¹ s ⁻¹	$4,33 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$

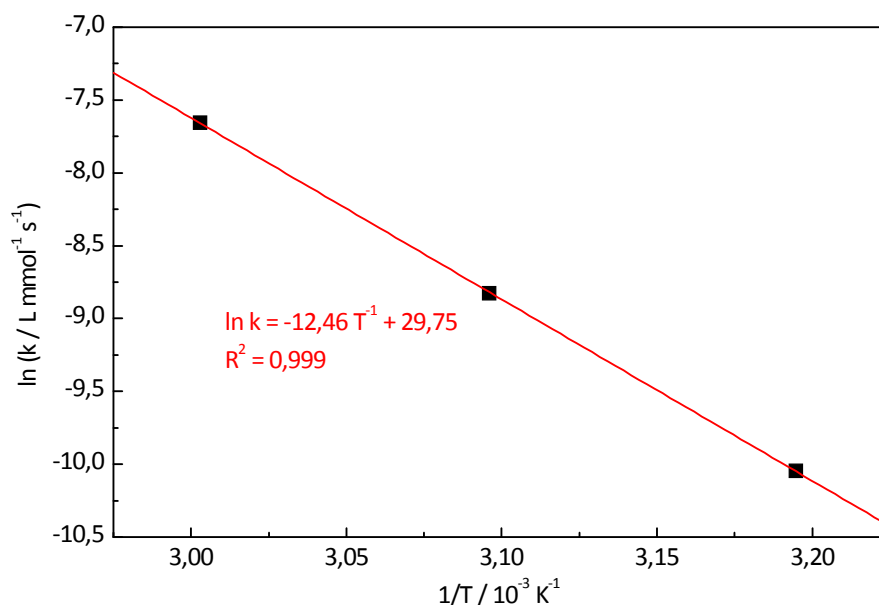


Abbildung 5-22. ARRHENIUS-Diagramm der Dehydratisierung von Fructose in DMSO/Wasser 90/10 v/v mit konz. HCl als Katalysator, 15 mL DMSO/Wasser 90/10 v/v, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 40–60 °C.

Aus *Abbildung 5-22* zeigt sich eine hohe Linearität bei Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten ($R^2 = 0,99$), wodurch die Reaktionsordnung von $n = 1$ nochmals bestätigt wird.

Aus der Steigung der Regressionsgeraden in der ARRHENIUS-Auftragung wird die scheinbare Aktivierungsenergie der Dehydratisierung von Fructose in DMSO/Wasser berechnet. Die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt $E_A = 103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien in Sulfolan/Wasser und DMSO/Wasser sind erstaunlich ähnlich. Da in Sulfolan/Wasser die Reaktionsgeschwindigkeiten höher sind als in DMSO/Wasser wurde zuerst davon ausgegangen, dass in Sulfolan/Wasser eine geringere scheinbare Aktivierungsenergie für die Fructose-Dehydratisierung erhalten wird. Die ähnlichen scheinbaren Aktivierungsenergien weisen auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus der Fructose-Dehydratisierung in beiden Lösungsmitteln hin.

In der Literatur schwanken die Aktivierungsenergien der Fructose-Dehydratisierung im Bereich zwischen 60 kJ mol^{-1} und 160 kJ mol^{-1} [70, 157, 186]. In vergleichbarer Größenordnung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert der Aktivierungsenergie ist die von WATANABE et al. [187] ermittelte Aktivierungsenergie von 103 kJ mol^{-1} für die Fructose-Dehydratisierung in einem Aceton-Wasser-Gemisch. Aceton ist wie DMSO und Sulfolan ein dipolar-aprotisches Lösungsmittel und weist zum Sulfolan ähnliche Lösungsmiteleigenschaften auf [136]. Dadurch ergeben sich ähnliche Wechselwirkungen mit den in Lösung vorliegenden Substanzen, die zu einem ähnlichen Reaktionsmechanismus (ähnlicher geschwindigkeitsbestimmender Schritt) und damit zu einer ähnlichen Aktivierungsenergie führen. Für die Dehydratisierung von Fructose in wässriger Lösung ist dagegen eine Aktivierungsenergie von 160 kJ mol^{-1} beschrieben. Das Lösungsmittel hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion.

5.1.8 Saccharose als kostengünstige Fructosequelle

Bei Hydrolyse von Saccharose entstehen Fructose und Glucose in einem 1:1 Gemisch (vgl. *Abbildung 3-3*) [188]. Saccharose ist daher eine Fructosequelle und kann für die HMF-Herstellung eingesetzt werden. In den ersten Untersuchungen zur HMF-Synthese wurde Saccharose auch typischerweise als Rohstoff verwendet. Bei Betrachtung des Marktpreises für Fructose und Saccharose (*Tabelle 5-3*) zeigt sich, dass Saccharose um den Faktor 2-3 günstiger ist als Fructose.

Tabelle 5-3. Weltproduktion [84] und Preis für Saccharose [189] und Fructose [190] im Jahr 2012.

Substanz	Weltproduktion / a	Kosten / € kg^{-1}
Zucker (Saccharose)	$140 \cdot 10^6$	0,38
Fructose	$8 \cdot 10^6$	1,30

Das Verfahren zur Herstellung von HMF aus Saccharose ist jedoch erst dann sinnvoll, wenn entweder sowohl Fructose als auch Glucose zu HMF reagieren oder aber Glucose vollständig bzw. nahezu vollständig stabil bleibt und nach Reaktion isoliert werden kann. Im Folgenden wurde daher die Stabilität von Glucose unter Dehydratisierungsbedingungen in Sulfolan/Wasser und vergleichsweise in DMSO/Wasser untersucht.

5.1.8.1 Verhalten von Glucose unter den Dehydratisierungsbedingungen

Der Glucose-Teil der Saccharose sollte sich bei der Herstellung von HMF aus Saccharose entweder inert verhalten, so dass die Glucose nach Reaktion abgetrennt werden kann, oder im günstigen Fall ebenfalls zu HMF reagieren. Es wurde daher zunächst

das Verhalten von Glucose unter den bisher für die Fructose verwendeten Dehydratisierungsbedingungen (60 °C Reaktionstemperatur, konzentrierte HCl als Katalysatorsäure) in Sulfolan/Wasser und vergleichend im DMSO/Wasser System untersucht.

In *Abbildung 5-23* sind die Konzentrations-Zeit-Diagramme von Glucose unter den Reaktionsbedingungen für die Dehydratisierung in Sulfolan/Wasser und DMSO/Wasser gegenübergestellt.

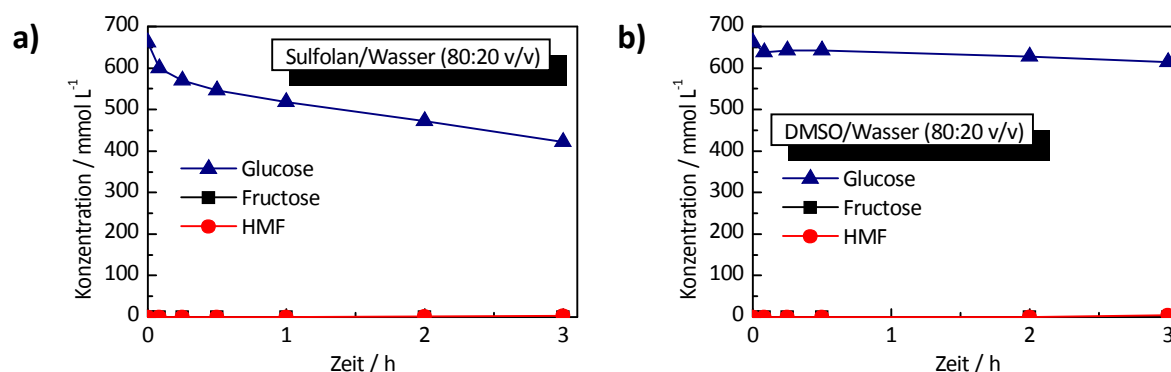


Abbildung 5-23. Stabilität von Glucose bei 60 °C in einer Lösung von a) Sulfolan/Wasser 80/20 v/v und b) DMSO/Wasser 80/20 v/v mit konz. HCl, 15 mL Lösungsmittelgemisch, 661 mmol L⁻¹ Glucose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-23* ist ersichtlich, dass die Glucose im Sulfolan-Wasser-Gemisch unter den später für die Dehydratisierung von Saccharose zu verwendenden Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Die Glucose wird nach drei Stunden Reaktionszeit zu 36 % umgesetzt. Die HMF-Ausbeute beträgt dabei jedoch nur ca. 0,4 %. Die Dunkelfärbung der Reaktionslösung deutet dabei auf die Bildung von Braunprodukten hin, die jedoch nicht weiter qualitativ erfasst worden sind. Dagegen kann die Glucose im DMSO-Wasser-Gemisch unter den Reaktionsbedingungen als stabil aufgefasst werden. Es findet nur eine sehr geringe Umsetzung der Glucose (ca. 7 %) nach drei Stunden Reaktionszeit statt. Die HMF-Ausbeute ist gering wie in Sulfolan/Wasser und beträgt ca. 0,7 %. Die Produkte zu denen die Glucose umgesetzt worden ist, sind jedoch unklar. Vermutlich werden ähnlich zum Sulfolan Kondensationsprodukte gebildet.

5.1.8.2 HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan/Wasser

Im Folgenden wurde die HMF-Herstellung aus Saccharose im Sulfolan-Wasser-Gemisch 80/20 v/v mit konzentrierter HCl als Katalysator bei 60 °C untersucht. Zur Vereinfachten Schreibweise wird die HMF-Herstellung aus Saccharose mit Dehydratisierung von Saccharose bezeichnet, wobei jedoch bekannt ist, dass die Saccharose nicht dehydratisiert wird, sondern deren Hydrolyseprodukte.

In *Abbildung 5-24a* ist das Konzentrations-Zeit-Diagramm der Saccharose-Hydrolyse und der Dehydratisierungsreaktion gezeigt. *Abbildung 5-24b* zeigt den Vergleich des Fructose-Umsatzes und der HMF-Bildung bei der HMF-Herstellung aus Saccharose und aus Fructose.

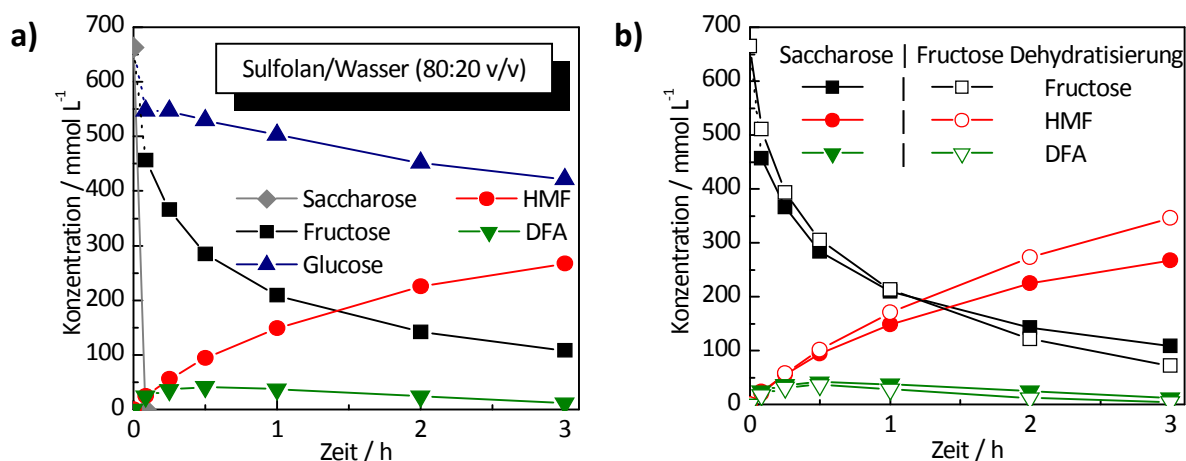


Abbildung 5-24. HMF-Herstellung aus Saccharose im Sulfolan-Wasser-Gemisch, 15 mL Sulfolan/Wasser 80/20 v/v, 663 mmol L⁻¹ Saccharose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-24a* ist ersichtlich, dass die Hydrolyse der Saccharose zu Fructose und Glucose sehr schnell unter den angewendeten Reaktionsbedingungen stattfindet. Aus dem Konzentrationsverlauf der Fructose zeigt sich, dass die Umsetzung der Fructose zu HMF und DFA unmittelbar nach Hydrolyse der Saccharose erfolgt.

Aus *Abbildung 5-24b* ergibt sich, dass der Fructose-Umsatz bei Verwendung von Saccharose als Edukt bei frühen Reaktionszeiten einen ähnlichen Verlauf hat wie bei der Verwendung von Fructose als Substrat. Erst bei späten Reaktionszeiten zeigt sich ein um etwa 5 % höherer Fructose-Umsatz bei Verwendung von Fructose als Substrat. Die HMF-Bildung nimmt einen ähnlichen Verlauf und dessen Ausbeute ist bei Verwendung von Fructose als Substrat um etwa 12 % höher als bei der Verwendung von Saccharose als Edukt. Auch der Abbau des DFAs ist bei der Untersuchung der HMF-Herstellung mit Saccharose als Edukt bei späten Reaktionszeiten etwas geringer als bei der Dehydratisierungsreaktion mit Fructose als Substrat. Die geringere HMF-Ausbeute beim Versuch zur HMF-Herstellung aus Saccharose im Vergleich zum Versuch mit Fructose als Substrat folgt vermutlich einerseits aus dem geringeren Fructose-Umsatz und andererseits aus dem geringen Abbau des DFAs.

Aus *Abbildung 5-24a* zeigt sich weiterhin, dass der Glucose-Teil der Saccharose wie in der vorab durchgeführten Untersuchung der Stabilität der Glucose unter den Reaktionsbedingungen (vgl. Kapitel 5.1.8.1) ebenfalls zu 36 % nach drei Stunden Versuchs-

zeit umgesetzt wird. Erstaunlich ist ferner der vergleichbare Konzentrations-Zeit-Verlauf der Glucose in den beiden Untersuchungen (HMF-Herstellung aus Saccharose/Stabilität der Glucose). Damit ist eine Reaktion der Glucose mit Fructose, HMF oder anderen Reaktionsintermediaten bei der Untersuchung zur HMF-Herstellung aus Saccharose sehr unwahrscheinlich. Vermutlich reagieren zwei oder mehrere Glucose-Moleküle miteinander unter Bildung von z. B. Cellobiose (Disaccharid).

5.1.8.3 HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO/Wasser

Vergleichend zum Versuch der HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan/Wasser 80/20 v/v wurde die Untersuchung zur HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO/Wasser 80/20 v/v durchgeführt.

In *Abbildung 5-25a* ist das Konzentrations-Zeit-Diagramm der Saccharose-Hydrolyse und der anschließenden Dehydratisierungsreaktion in DMSO/Wasser gezeigt. Die *Abbildung 5-25b* zeigt den Vergleich des Fructose-Umsatzes, der HMF-Bildung, der DFA-Bildung und des DFA-Abbaus bei der HMF-Herstellung aus Saccharose und aus Fructose.

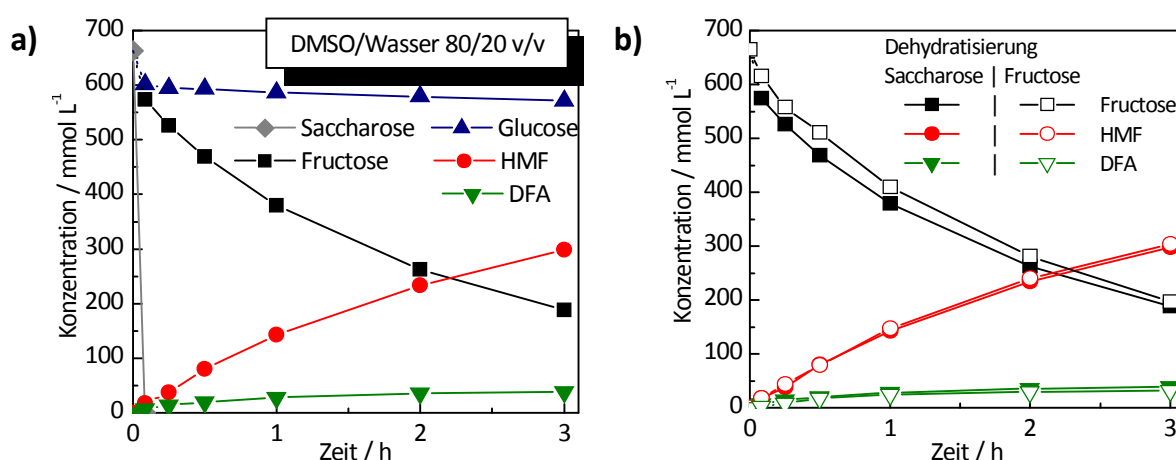


Abbildung 5-25. Dehydratisierung von Saccharose im DMSO-Wasser-Gemisch, a) Konzentrations-Zeit-Verlauf der Dehydratisierung von Saccharose, b) Vergleich der Konzentrationsverläufe von Fructose, HMF und DFA bei Dehydratisierung von Saccharose und von Fructose allein, 15 mL DMSO/Wasser 80/20 v/v, 10,6 mmol Saccharose/Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-25a* ist ersichtlich, dass im DMSO-Wasser-Gemisch wie im Sulfolan-Wasser-Gemisch ebenfalls nach schneller Hydrolyse der Saccharose ein unmittelbarer Fructose-Umsatz zu HMF und DFA erfolgt.

Der Vergleich der Fructose-Umsätze bei der HMF-Herstellung aus Saccharose und aus Fructose zeigt im Gegensatz zu den Versuchen in Sulfolan/Wasser (vgl. *Abbildung*

5-24b) einen schnelleren Fructose-Umsatz bei Verwendung von Saccharose als Edukt (*Abbildung 5-25b*). Nach drei Stunden Reaktionszeit sind die Fructose-Umsätze jedoch unabhängig vom Substrat annähernd gleich. Die HMF-Bildung und DFA-Bildung ist überraschend vom Substrat unabhängig und verläuft identisch.

Aus *Abbildung 5-25a* ist weiterhin ersichtlich, dass der Glucose-Teil der Saccharose nach drei Stunden Reaktionszeit zu etwa 14 % umgesetzt wird. Damit wird etwa doppelt so viel Glucose umgesetzt als in der vorab durchgeführten Untersuchung der Stabilität von Glucose unter den Reaktionsbedingungen. Es ist denkbar, dass die Glucose mit anderen in Lösung vorliegenden Substanzen (Fructose, HMF, Zwischenprodukte) reagiert, was zu dem höheren Glucose-Umsatz führt. Im Vergleich zum Glucose-Umsatz bei Untersuchung der HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan/Wasser ist der Glucose-Umsatz in DMSO/Wasser jedoch deutlich geringer.

5.1.9 Abtrennung von HMF aus Sulfolan und DMSO mit Aktivkohle

Die Extraktion mit MIBK in einem Zweiphasensystem ist die am häufigsten beschriebene Methode zur Trennung von HMF vom Reaktionsgemisch [67, 191]. Obwohl durch die Extraktion ein Teil des gebildeten HMFs aus der wässrigen Reaktionsphase entfernt werden kann, bleibt aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von HMF eine signifikante Menge in der wässrigen Reaktionsphase [192, 193]. Im Folgenden wurde daher die Adsorption als Methode für die Abtrennung von HMF aus Sulfolan und DMSO untersucht. Es ist vorstellbar, dass diese Methode einen Vorteil gegenüber dem Extraktionsverfahren mit MIBK hat. Für die Adsorptionsversuche wurde die Aktivkohle *ROX 0.8* der Firma Norit verwendet. Die Aktivkohle verfügt über eine hohe BET-Oberfläche ($1225 \text{ m}^2/\text{g}$) und wird u. a. zur Reinigung von Süßstoffen verwendet.

In *Abbildung 5-26* sind die Adsorptionsisothermen von HMF in Sulfolan und DMSO dargestellt.

Aus *Abbildung 5-26* ist ersichtlich, dass im untersuchten Konzentrationsbereich (100 mmol L^{-1} bis 500 mmol L^{-1} HMF) nur eine geringe Beladung von HMF an die Aktivkohle erfolgt. Die maximale Beladung bei Adsorption von HMF aus Sulfolan beträgt ca. $0,14 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$. In DMSO beträgt die maximale Beladung ca. $0,08 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$. Damit ist die Adsorption von HMF an die Aktivkohle in Sulfolan größer als in DMSO.

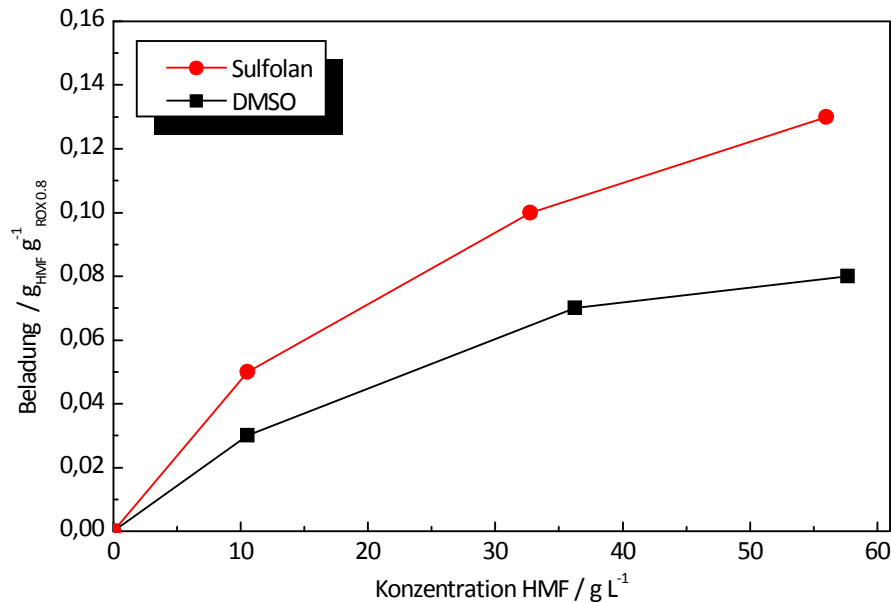


Abbildung 5-26. Adsorptionsisotherme für die Adsorption von HMF aus Sulfolan und DMSO an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8, 25 mL Lösungsmittel (Sulfolan, DMSO), 100–500 mmol L⁻¹ HMF, 2 g Aktivkohle, RT.

TSAPATIS et al. [132] erhielten eine HMF-Beladung von ca. 0,06 g_{HMF} g⁻¹ Aktivkohle bei Adsorption von HMF an die Aktivkohle Norit 1240 in DMSO als Lösungsmittel. Der in dieser Arbeit erhaltene Wert von 0,08 g_{HMF} g⁻¹ ROX 0.8 für die HMF-Adsorption aus DMSO liegt damit in vergleichbarer Größenordnung.

Es ist denkbar, dass in DMSO die Wechselwirkungen zwischen HMF und DMSO größer und stärker sind als in Sulfolan (ionische Wechselwirkungen). Aufgrund der starken Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel wird weniger HMF an die Aktivkohle adsorbiert. Weiterhin ist es vorstellbar, dass auch die Lösungsmittel an die Aktivkohle adsorbiert werden und somit konkurrierend zu HMF adsorbieren. Dadurch kann weniger HMF adsorbiert werden.

Tabelle 5-4 zeigt die bei der Desorption von HMF von der Aktivkohle erhaltenen HMF-Menge vergleichend mit der jeweils adsorbierten HMF-Menge in den Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO.

Aus der *Tabelle 5-4* ist ersichtlich, dass die in Sulfolan auf Aktivkohle adsorbierte HMF-Menge vollständig mit Aceton als Desorptionsmittel zurückerhalten werden kann. Auch in DMSO kann bei einer Beladung von 0,07 g HMF auf der Aktivkohle dieses vollständig wieder zurückerhalten werden. Die desorbierte HMF-Menge bei zuvor adsorbierten 0,12 g und 0,15 g HMF ist jedoch ungewöhnlich höher als die adsorbierte Menge. Es wird vermutet, dass das Waschen der Aktivkohle mit Wasser zu einer Verdünnung des auf der Aktivkohle anhaftenden und in den Poren befindlichen

DMSOs führte, welches vermutlich noch gelöstes HMF enthielt. Das in diesem DMSO gelöste HMF wurde während des Waschens auf der Aktivkohle adsorbiert.

Tabelle 5-4. Vergleich der adsorbierten und desorbierten HMF-Menge, Adsorption: 25 mL Lösungsmittel (Sulfolan, DMSO), 100–500 mmol L⁻¹ HMF, 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8, Raumtemperatur, Desorption: 50 mL Aceton, 2 g beladenen Aktivkohle, Raumtemperatur.

Lösungsmittel	HMF-Konzentration / mmol L ⁻¹	Adsorbierte HMF-Menge / g	Desorbierte HMF-Menge / g
Sulfolan	100	0,09	0,09
	300	0,2	0,2
	500	0,26	0,28
DMSO	100	0,07	0,08
	300	0,12	0,26
	500	0,15	0,31

Es wurde der DMSO-Versuch mit 500 mmol L⁻¹ HMF wiederholt. Die Aktivkohle wurde nach der Adsorption und Filtration mit DMSO anstatt mit Wasser gewaschen. In *Tabelle 5-5* ist der Vergleich der Wasch-Lösungsmittel dargestellt.

Tabelle 5-5. Vergleich von Wasser und DMSO als Wasch-Lösungsmittel und die im Folgenden bei der Desorption mit Aceton zurückerhaltenen HMF-Mengen.

Wasch-Lösungsmittel	Adsorbierte HMF-Menge / g	Desorbierte HMF-Menge / g
Wasser	0,15	0,31
DMSO	0,14	0,17

Aus *Tabelle 5-5* ist ersichtlich, dass beim Waschen der Aktivkohle mit DMSO im Folgenden die zuvor adsorbierte HMF-Menge bei der Desorption mit Aceton vollständig zurückerhalten wird, während beim Waschen der Aktivkohle mit Wasser etwa die doppelte adsorbierte Menge erhalten wird. Das Ergebnis zeigt, dass während des Waschens der Aktivkohle mit Wasser noch weiteres HMF adsorbiert wird. Weiterhin deutet die Adsorption von HMF während des Waschens mit Wasser auf eine mögliche sehr schnelle HMF-Adsorption im Lösungsmittel Wasser hin.

Bei der geringen Beladung von HMF auf der Aktivkohle in Sulfolan als Lösungsmittel würden theoretisch bei einer Menge von 1 t einer 30 Gew.-%igen Fructose-Lösung bei vollständiger Selektivität zu HMF etwa 1,5 t Aktivkohle benötigt, um das HMF ab-

zutrennen. Das Verhältnis von Reaktionsphase zu Extraktionsphase liegt demnach bei etwa $1/1,5 \text{ g g}^{-1}$. Wird DMSO als Lösungsmittel verwendet, würden bei gleicher Substratmenge etwa 2,6 t Aktivkohle für die Abtrennung des HMFs erforderlich. Das Verhältnis von Reaktionsphase zu Extraktionsphase liegt bei etwa $1/2,6 \text{ g g}^{-1}$. Ein Vergleich mit dem Extraktionsverfahren von DUMESIC et al. [68], bei dem das Verhältnis von Reaktionsphase zu Extraktionsphase bei etwa $1/2 \text{ g g}^{-1}$ liegt, zeigt ein Vorteil des Adsorptionsverfahrens mit Sulfolan als Lösungsmittel. Weiterhin kann das HMF vollständig in geringen Mengen eines niedrig siedenden Lösungsmittels zurückgewonnen werden. Bei einer kontinuierlichen Betriebsweise bei der das adsorbierte HMF zwischenzeitlich von der Aktivkohle desorbiert wird, würde vermutlich auch weniger Aktivkohle für die HMF-Abtrennung notwendig sein.

CAES und RAINES [151] untersuchten ebenfalls bei der Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan die Extraktion des HMFs nach dem von DUMESIC et. al [68] beschriebenen Verfahren. Die besten Resultate wurden mit einem Lösungsmittelsystem bestehend aus einer wässrigen Phase ($\text{H}_2\text{O}/\text{Sulfolan } 9/1$) und einer organischen Phase (MIBK/2-Butanol 8/2) erhalten. Das Verhältnis von wässriger Phase zu organischer Extraktionsphase ist in der Literaturstelle nicht beschrieben. Der Verteilungskoeffizient von HMF wurde in diesem System zu $1,5 [\text{HMF}]_{\text{org. Phase}}/[\text{HMF}]_{\text{Wasserphase}}$ bestimmt. Sulfolan wurde jedoch ebenfalls extrahiert ($0,73 [\text{Sulfolan}]_{\text{org. Phase}}/[\text{Sulfolan}]_{\text{Wasserphase}}$). Dessen Verteilungskoeffizient verhielt sich analog zu HMF, d. h. bei Verbesserung des HMF-Verteilungskoeffizienten wurde mehr Sulfolan mit extrahiert. Das dargestellte Abtrennverfahren verdeutlicht erneut, dass die Extraktion von HMF mit MIBK ein schwer anwendbares Verfahren ist, das durch eine sehr aufwendige Aufarbeitung (Aufkonzentrierung von HMF, Trennung der Lösungsmittel) gekennzeichnet ist. Durch die starke Verdünnung der Reaktionsphase (9-fache Menge Wasser zu Sulfolan) kommt es zu einer starken Verdünnung der vorliegenden HMF-Konzentration, so dass in der Extraktionsphase trotz des Verteilungskoeffizienten von HMF von 1,5 org. Phase/Wasserphase nur eine geringe HMF-Konzentration vorliegt. Weiterhin wird durch die gleichzeitige Extraktion von Sulfolan in das Extraktionsmittel eine effiziente Trennung von HMF und Sulfolan nicht erreicht, da bei Destillation des Extraktionsmittels (Siedepunkt MIBK = $117,5 \text{ }^\circ\text{C}$, 2-Butanol = $99,5 \text{ }^\circ\text{C}$ [138]) Sulfolan nicht abdestilliert (Siedepunkt Sulfolan = $287 \text{ }^\circ\text{C}$ [138]) wird. Eine mögliche Azeotropbildung von Sulfolan mit MIBK/2-Butanol, die dazu führt, dass Sulfolan ebenfalls mit abdestilliert wird, ist in der Literatur nicht beschrieben.

Das Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle zeigt daher Vorteile gegenüber dem bisherigen, Extraktionsverfahren unter Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel.

5.1.10 Zusammenfassung

Es wurde eine Untersuchung zur Ermittlung des geeigneten anorganischen Katalysators für die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan mit konzentrierter Salzsäure, konzentrierter Phosphorsäure und konzentrierter Schwefelsäure durchgeführt. Die Untersuchung ergab, dass mit konzentrierter Salzsäure als Katalysator die im Vergleich höchste HMF-Ausbeute (67 %) in Sulfolan innerhalb von drei Stunden Reaktionszeit erreicht wurde. Diese Katalysatorsäure wurde dann für weitere Untersuchungen als Standardkatalysatorsäure eingesetzt.

Die im Folgenden durchgeführte Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf die HMF-Bildung im Bereich von 40 °C bis 70 °C führte zu dem Ergebnis, dass die Anfangsgeschwindigkeit der HMF-Bildung mit zunehmender Temperatur ansteigt. Eine Reaktionstemperatur von 70 °C führte jedoch zu einem schnelleren HMF-Abbau und wurde daher nicht für weitere Reaktionen in Betracht gezogen. Eine Reaktionstemperatur von 60 °C ist optimal für die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan. Ein Vergleichsversuch mit DMSO als Lösungsmittel zeigte eine im Vergleich zu Sulfolan höhere Stabilität des HMFs bei 60 °C Reaktionstemperatur. Obwohl die gebildete HMF-Menge innerhalb der ersten acht Minuten Reaktionszeit in Sulfolan größer war, wurde in DMSO bei vollständigem Fructose-Umsatz bei 60 °C eine insgesamt höhere HMF-Ausbeute erhalten (67 % HMF-Ausbeute in Sulfolan im Vgl. zu 80 % HMF-Ausbeute in DMSO).

Die Variation der Fructose-Anfangskonzentration im Bereich von 66 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹ zeigte, dass nur bei sehr geringen Fructose-Konzentrationen (bis ca. 132 mmol L⁻¹) hohe HMF-Selektivitäten (> 80 %) in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v bei hohen Fructose-Umsätzen erhalten werden können. Höhere Fructose-Konzentrationen führen zu einer vermehrten Bildung von Braunprodukten, die jedoch nur optisch während der Versuchsdurchführung, aber nicht quantitativ erfasst wurden. In DMSO/Wasser 90/10 v/v können dagegen bis zu einer Fructose-Anfangskonzentration von ca. 330 mmol L⁻¹ HMF-Selektivitäten > 80 % bei hohen Fructose-Umsätzen erhalten werden. Jedoch zeigte sich, dass es bei weiterer Erhöhung der Fructose-Anfangskonzentration ebenfalls zu einer vermehrten Bildung von Braunprodukten kommt.

Eine kinetische Untersuchung zeigte für beide Lösungsmittel eine ähnliche Aktivierungsenergie ($E_A = 105,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit Sulfolan/Wasser zu $E_A = 103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit DMSO/Wasser) trotz höherer Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Sulfolan/Wasser.

Eine Abtrennung von HMF aus den Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO mit Aktivkohle als Adsorber führte zu geringen HMF-Beladungen auf der Aktivkohle. Trotzdem zeigte

sich für Sulfolan als Lösungsmittel ein Vorteil gegenüber dem bisherigen in der Literatur beschriebenen Extraktionsverfahren.

Der Vergleich der beiden Lösungsmittel Sulfolan und DMSO führte zu dem Ergebnis, dass Sulfolan ein zum DMSO konkurrenzfähiges Lösungsmittel für die Dehydratisierung von Fructose zu HMF darstellt. Bei der HMF-Herstellung aus der kostengünstigeren Saccharose zeigte sich jedoch, dass DMSO das bessere Lösungsmittel ist, da die durch Hydrolyse der Saccharose gebildete Glucose nahezu stabil bleibt.

Im Folgenden wurden weitere Untersuchungen zur HMF-Herstellung aus Saccharose mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführt.

5.2 HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO

In der Literatur zur Herstellung von HMF in organischen Lösungsmitteln wird typischerweise Fructose als Substrat verwendet. Im Folgenden wurde mit DMSO als Lösungsmittel die HMF-Herstellung aus Saccharose unter Variation der Anfangskonzentration und unter Variation der Reaktionsführung bei 60 °C Reaktionstemperatur mit konzentrierter HCl (37 Gew.-%) als Katalysator untersucht. Weiterhin wurden Versuche unter Veränderung der Säurekonzentration durchgeführt.

5.2.1 Einfluss der Saccharose-Konzentration

Der Einfluss der Anfangskonzentration der Saccharose auf die HMF-Ausbeute und den Fructose- und Glucose-Umsatz wurde im Bereich von 33 mmol L⁻¹ bis 1984 mmol L⁻¹ Saccharose (entsprechend einer ca. 1 Gew.-% bis 39,6 Gew.-% Lösung) in DMSO untersucht.

Abbildung 5-27 zeigt die HMF-Ausbeuten sowie die Fructose- und Glucose-Umsätze in Abhängigkeit der Anfangskonzentration der Saccharose.

Aus *Abbildung 5-27* geht hervor, dass mit zunehmender Anfangskonzentration der Saccharose eine geringere HMF-Ausbeute erhalten wird. Das Ergebnis ist analog zu den Versuchen zur Dehydratisierung von Fructose (vgl. *Kapitel 5.1.6*) und ist auf die höhere Wahrscheinlichkeit an Konkurrenzreaktionen bei höherer Lösungskonzentration an Fructose und Glucose zurückzuführen. Nur für geringe Anfangskonzentrationen bis 66 mmol L⁻¹ können fast vollständige HMF-Selektivitäten bei vollständigem Fructose-Umsatz und ohne Abbau der Glucose erzielt werden.

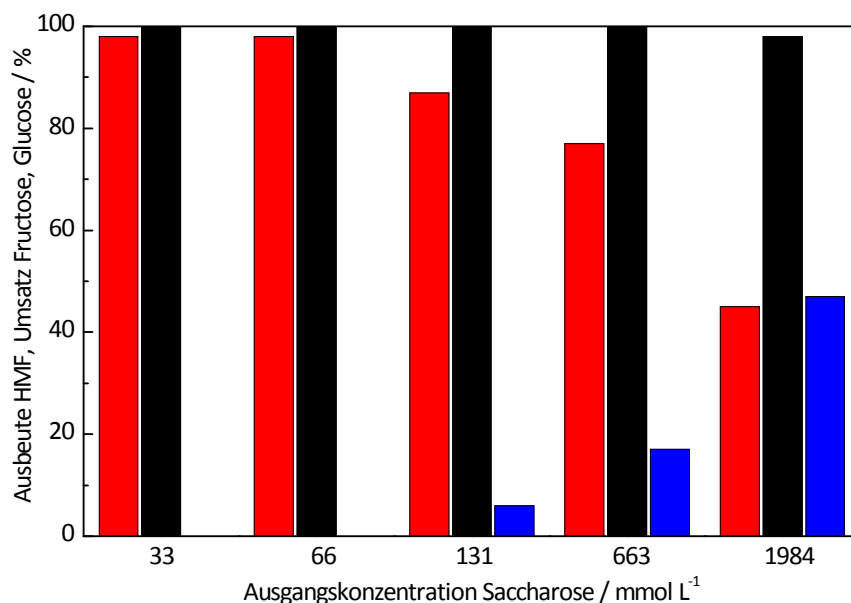


Abbildung 5-27. Einfluss der Saccharose-Konzentration auf HMF-Ausbeute, Fructose-Umsatz und Glucose-Umsatz, ■ Ausbeute HMF, ■ Umsatz Fructose, ■ Umsatz Glucose, 15 mL DMSO, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

In der Literatur unterscheiden sich HMF-Ausbeuten unter Verwendung von Saccharose als Edukt in Abhängigkeit des eingesetzten Lösungsmittels. MOREAU et al. [194] erhielten bei Dehydratisierung von 0,31 mmol (ca. 861 mmol L⁻¹) Saccharose in einer ionischen Flüssigkeit (3,63 mmol, 0,36 mL) bei 90 °C Reaktionstemperatur 100 % HMF-Ausbeute bei fast vollständigem Fructose-Umsatz. Die Glucose wurde zu etwa 3 % umgesetzt. Dagegen zeigten TONG et al. [195], dass bei Dehydratisierung von 1 g Saccharose (ca. 2,9 mmol, ca. 290 mmol L⁻¹) bei 90 °C in DMSO (10 mL) nur 27 % HMF-Ausbeute erhalten werden. Der Fructose- und Glucose-Umsatz wurde jedoch nicht beschrieben. HAWORTH und JONES [57] untersuchten die Dehydratisierung einer etwa 1 mol L⁻¹ Saccharose-Lösung in Wasser bei 125 °C und erhielten aus dem Fructose-Teil der Saccharose 54 % HMF-Ausbeute. Der Glucose-Teil wurde nicht umgesetzt. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass auch bei höheren Substratkonzentrationen hohe HMF-Ausbeuten aus Saccharose erhalten werden können. Das Lösungsmittel hat, wie bereits beschrieben, einen entscheidenden Einfluss auf die HMF-Ausbeute.

5.2.2 Fed-Batch-Methode

Bei sehr geringen Saccharose-Konzentrationen (ca. 1 Gew.-%, 33 mmol L⁻¹) werden fast vollständige Selektivitäten zu HMF erreicht (Abbildung 5-27). Im Folgenden wurde untersucht, ob bei mehrfacher Zugabe (*Fed-Batch*) kleiner Saccharose-Portionen die HMF-Ausbeute insgesamt erhöht werden kann.

Der Fed-Batch-Versuch wurde mit einer insgesamt 10maligen Zugabe einer geringen Menge Saccharose durchgeführt. Die Zugaben erfolgten in definierten Zeitabständen (alle 15 min). Am Ende des Versuches sollte die Gesamtsumme der zugegebenen Saccharose einer Konzentration von ca. 331 mmol L⁻¹ Saccharose entsprechen. Vergleichend wurde ein Versuch mit 331 mmol L⁻¹ Saccharose als Startkonzentration (einfache Batch-Methode) durchgeführt.

In *Abbildung 5-28* ist das Konzentration-Zeit-Diagramm des Fed-Batch-Versuches dargestellt. Der Verlauf der Fructose-Konzentration ist in *Abbildung 5-29* gezeigt.

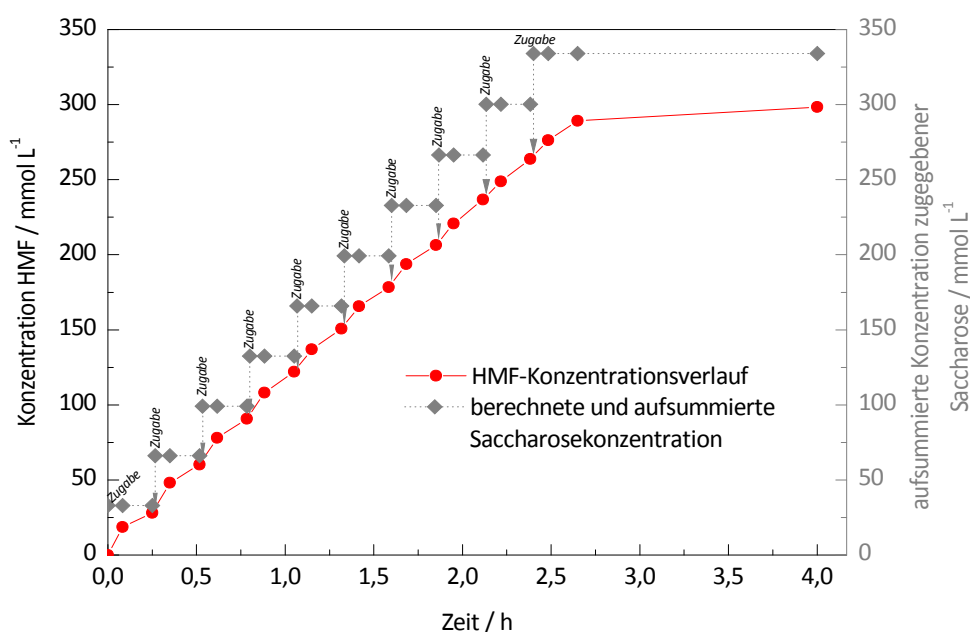


Abbildung 5-28. Fed-Batch-Versuch zur HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO, 200 mL DMSO, 10 x 2,4 g Saccharose, 12,6 mL konz. HCl, 60 °C.

In *Abbildung 5-29* zeigt sich für die ersten vier Saccharose-Zugaben eine um 1-2 mmol L⁻¹ ansteigende Fructose-Konzentration trotz gleicher Zugabemenge von Saccharose und zuvor vollständigem Fructose-Umsatz. Dies weist auf eine verringerte Anfangsgeschwindigkeit des Fructose-Umsatzes hin. Eine verringerte Geschwindigkeit der Saccharose-Hydrolyse wurde nicht beobachtet (Saccharose-Konzentration ist stets 0 nach 5 min Reaktionszeit). Diese könnte jedoch trotzdem Ursache der verringerten Anfangsgeschwindigkeit des Fructose-Umsatzes sein. Aufgrund der sehr schnellen Hydrolyse der Saccharose ist deren Geschwindigkeit jedoch mittels HPLC nicht messbar.

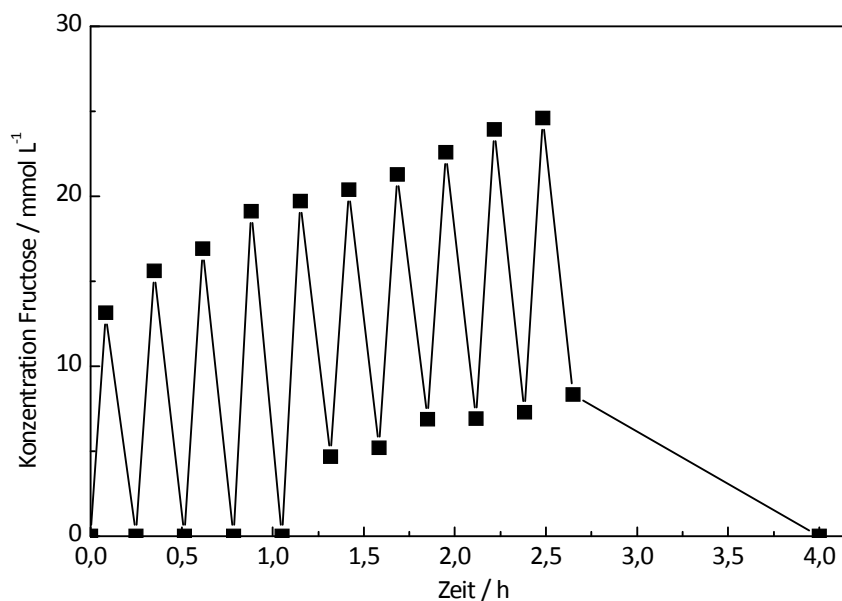


Abbildung 5-29. Konzentrationsverlauf der Fructose beim Fed-Batch-Versuch zur HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO, obere Datenpunkte nach je 5 min und untere Datenpunkte nach je 15 min nach erfolgter Zugabe der Saccharose, letzter Datenpunkt nach 1,5 h nach letzter Saccharose-Zugabe.

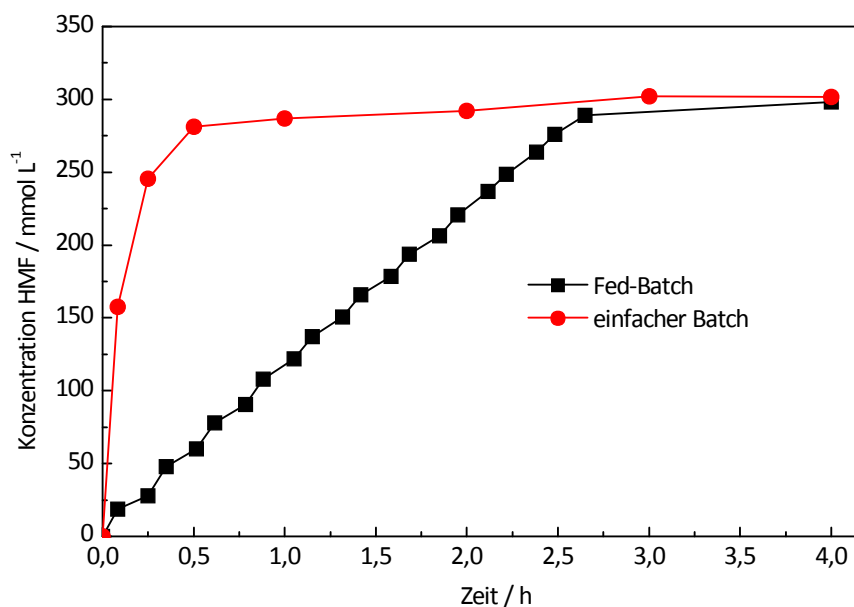


Abbildung 5-30. Vergleich Fed-Batch-Versuch mit normaler Batch-Durchführung bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO, Fed-Batch: 200 mL DMSO, 10 x 33 mmol L⁻¹ Saccharose, 12,6 mL konz. HCl, 60 °C, einfacher Batch: 15 mL DMSO, 331 mmol L⁻¹ Saccharose, 0,945 mL konz. HCl, 60 °C.

Die *Abbildung 5-30* zeigt den Vergleich zwischen der Fed-Batch-Durchführung und einer einfachen Batch-Durchführung bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO. Aus dem Konzentrationsverlauf von HMF ist ersichtlich, dass bei der Fed-

Batch-Durchführung und beim einfachen Batch-Betrieb nach vier Stunden Reaktionszeit die gleiche HMF-Menge gebildet wird. Weiterhin ist ersichtlich, dass bei normaler Batch-Durchführung bereits nach nur 30 Minuten Reaktionszeit die HMF-Menge gebildet wird, die bei der Fed-Batch-Durchführung erst nach vier Stunden Reaktionszeit erhalten wird.

Die erhaltenen gleichen HMF-Ausbeuten bei unterschiedlicher Betriebsweise sind wahrscheinlich die Folge eines vorliegenden Reaktionsgleichgewichtes *Fructose* \leftrightarrow *Intermediate* \rightarrow *HMF*. Bei einfacher Batch-Durchführung ist sehr viel Fructose zu Beginn der Reaktion vorhanden, da die Hydrolyse der Saccharose unmittelbar nach Reaktionsbeginn erfolgt (Gleichgewicht auf der Produktseite). Die Fructose reagiert schnell zu HMF, was an der sehr hohen HMF-Bildungsgeschwindigkeit in *Abbildung 5-30* zu erkennen ist (fast senkrechter Anstieg der HMF-Konzentration). Mit zunehmendem Fructose-Umsatz verringert sich in Folge des sich einstellenden Reaktionsgleichgewichtes die HMF-Bildung. Der vollständige Fructose-Umsatz wird nach 30 Minuten Reaktionszeit erhalten. Von da ändert sich die HMF-Ausbeute nicht mehr. Bei der Fed-Batch-Methode kommt es dagegen mit jeder neuen Zugabe zu einer Aufkonzentrierung von HMF in der Lösung. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich zunehmend in Richtung der Edukte, da mehr HMF in Lösung vorhanden ist als Fructose (Saccharose). Dies würde einem fast vollständigen Fructose-Umsatz bei einfachem Batch-Betrieb entsprechen. Dadurch verringert sich die HMF-Bildungsgeschwindigkeit bzw. der Fructose-Umsatz zu HMF mit jeder neuen Saccharose-Zugabe (vgl. *Abbildung 5-29*). Im Folgenden führt dies zu einer Aufkonzentrierung der Fructose in der Lösung und damit zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen. Aufgrund dessen wird bei der Fed-Batch-Betriebsweise die gleiche HMF-Ausbeute erhalten wie bei einfacher Batch-Betriebsweise. Durch eine gleichzeitige Extraktion des gebildeten HMFs bei der Fed-Batch-Methode würde das HMF stets dem Reaktionsgleichgewicht entzogen werden, so dass auf diese Weise vermutlich ein höhere HMF-Ausbeute erhalten werden könnte.

Denkbar wäre weiterhin, dass die Aufkonzentrierung der Glucose bei jeder weiteren Saccharose-Zugabe im Fed-Batch-Versuch zu einer Limitierung der HMF-Ausbeute führt, wenn die Glucose mit der Fructose reagiert, die dann im Folgenden nicht mehr für die HMF-Bildung zur Verfügung steht. Beim Fed-Batch-Versuch wurde jedoch sogar eine um 4 % geringerer Glucose-Umsatz im Vergleich zum einfachen Batch-Betrieb festgestellt.

5.2.3 Einfluss der Säurekonzentration

Die bisherigen Versuche wurden mit einer definierten Menge konzentrierter HCl durchgeführt. Die Stoffmengenkonzentration an H^+ lag bei ca. 716 mmol L⁻¹. Bezogen

auf die eingesetzte Startkonzentration an Saccharose von 663 mmol L^{-1} ergibt dies ein H^+ /Substrat Verhältnis von 1,08/1. Die Protonenkonzentration liegt somit in einem geringen Überschuss vor. Dieser Überschuss führt vermutlich zu einer vermehrten Bildung von Braunprodukten. Zur Verringerung der Braunproduktbildung und dadurch vermutlich höheren HMF-Ausbeute wurde im Folgenden der Einfluss geringerer Protonenkonzentrationen im Bereich von $0,59 \text{ mmol L}^{-1}$ bis 716 mmol L^{-1} auf die Umsetzung von Saccharose zu HMF in DMSO untersucht.

In *Abbildung 5-31* ist der Konzentrationsverlauf von HMF in Abhängigkeit der Reaktionszeit dargestellt.

Es zeigt sich, dass eine abnehmende Protonenkonzentration zu einer Verringerung der Geschwindigkeit der HMF-Bildung führt. Aus *Abbildung 5-32* geht hervor, dass dies bei Protonenkonzentrationen $< 360 \text{ mmol L}^{-1}$ durch eine verlangsamte Hydrolyse der Saccharose (linkes Bild) bedingt ist, wodurch weniger Fructose gebildet wird (rechtes Bild), die zu HMF reagieren kann. Weiterhin zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der anschließenden Fructose-Dehydratisierung ebenfalls mit verringerter Protonenkonzentration abnimmt. Bei Protonenkonzentrationen $\leq 5,9 \text{ mmol L}^{-1}$, entsprechend einem pH-Wert von ca. 1 und höher, kann am Konzentrations-Zeit-Verlauf innerhalb einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden kein Fructose-Umsatz festgestellt werden.

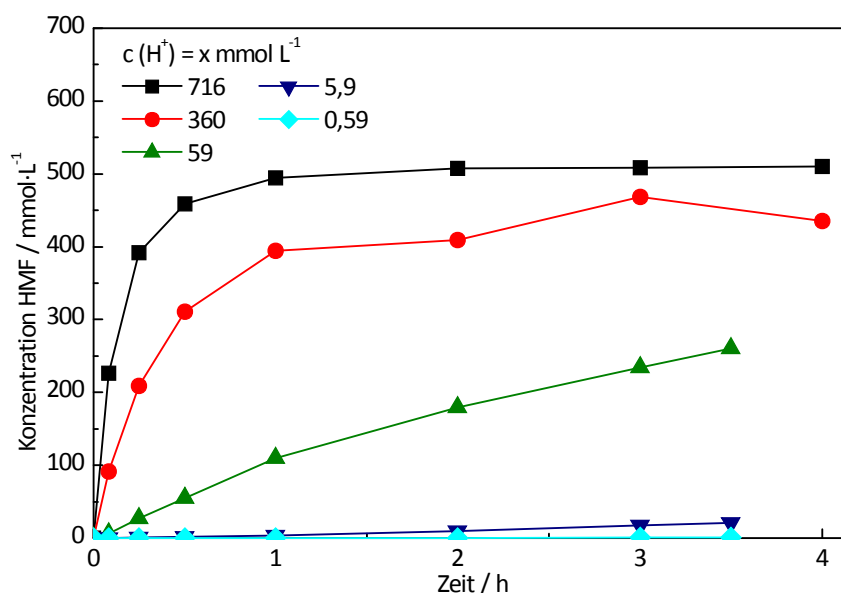


Abbildung 5-31. Einfluss der Protonenkonzentration auf die HMF-Bildung bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO, 15 mL DMSO, 663 mmol L^{-1} Saccharose, $0,59\text{--}716 \text{ mmol L}^{-1}$ HCl, 60°C .

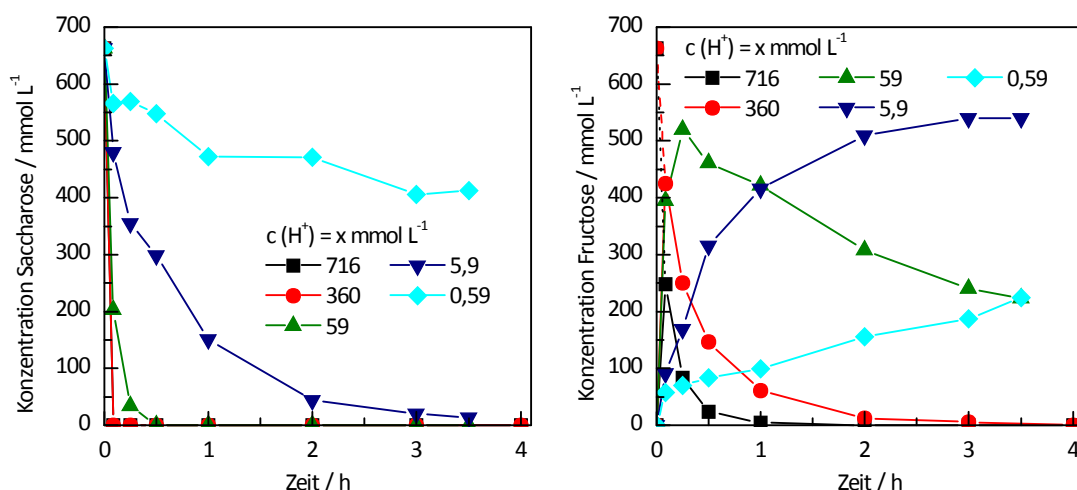


Abbildung 5-32. Einfluss der Protonenkonzentration auf die Hydrolyse der Saccharose und die Dehydratisierung der Fructose bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO, 15 mL DMSO, 663 mmol L⁻¹ Saccharose, 0,59–716 mmol L⁻¹ HCl, 60 °C.

KRÖGER [158] untersuchte die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Fructose-Dehydratisierung vom pH-Wert bei 80 °C in Wasser und zeigte ebenfalls eine Verringerung der Dehydratisierungsgeschwindigkeit und HMF-Ausbeute mit zunehmendem pH-Wert. Bei pH 1 erhielt er eine Reaktionsgeschwindigkeit von ca. 0,3 mmol L⁻¹ h⁻¹. Trotzdem in der vorliegenden Untersuchung für pH 1 kein Fructose-Umsatz festgestellt werden konnte, liegt die HMF-Bildungsgeschwindigkeit bei ca. 75 mmol L⁻¹ h⁻¹. Bei gleichem pH-Wert ist somit die Reaktionsgeschwindigkeit in DMSO ca. 250 mal so groß wie in Wasser, trotz der um 20 °C geringeren Reaktionstemperatur. Vermutlich sind die stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten eine Folge der unterschiedlichen Aktivierungsenergien in den beiden Lösungsmitteln, die in Kapitel 5.1.7.1 beschrieben sind. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien weisen dabei auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen hin.

Einer Verringerung der Protonenkonzentration zu Gunsten einer möglichen geringeren Humin-Bildung zeigt somit keine Vorteile.

5.2.4 Zusammenfassung

Mit geringen Saccharose-Konzentrationen konnten nahezu quantitative Ausbeuten an HMF bei vollständigem Umsatz des Fructose-Teils unter Erhalt des Glucose-Teils mit DMSO als Lösungsmittel erhalten werden.

Eine Fed-Batch-Betriebsweise führt ohne die gleichzeitige Extraktion des gebildeten HMFs nicht zu einer höheren HMF-Ausbeute im Vergleich zu einem einfachen Batch-Betrieb.

Einer Verringerung der Protonenkonzentration zu Gunsten einer möglichen geringeren Humin-Bildung zeigt keine Vorteile, da auch die Geschwindigkeit der HMF-Bildung mit abnehmender Protonenkonzentration verringert wird.

In den durchgeführten Experimenten zur Dehydratisierung von Fructose und Saccharose mit organischen Lösungsmitteln zeigte sich, dass es notwendig ist, das gebildete HMF unmittelbar aus der Reaktionslösung zu entfernen, um die HMF-Ausbeute, insbesondere bei höheren Fructose-/Saccharose-Konzentrationen, zu erhöhen. Eine Abtrennung durch Extraktion ist aufgrund der aufwendigen Aufarbeitung und einer notwendig starken Verdünnung der Reaktionsphase mit Wasser nur schwer anwendbar. In *Kapitel 5.1.9* wurde die Abtrennung von HMF durch ein Adsorptionsverfahren untersucht, bei dem sich Vorteile gegenüber dem Extraktionsverfahren zeigten. Die Adsorption von HMF an Aktivkohle als Adsorber aus den organischen Lösungsmitteln führte jedoch nur zu einer geringen Beladung. Vermutlich könnte die Adsorption von HMF mit Wasser als Lösungsmittel größer sein. Bereits in *Kapitel 5.1.9* gab es Hinweise auf eine sehr schnelle Adsorption von HMF beim Waschen der mit HMF beladenen Aktivkohle mit Wasser (aus Lösungsmittel DMSO). Eine mögliche In-situ-Adsorption von HMF könnte daher zu einer höheren HMF-Ausbeute unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel der Dehydratisierungsreaktion führen, da das gebildete und adsorbierte HMF nicht mehr hydrolysiert werden sollte. Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit in einem kombinierten Verfahren das adsorbierte HMF durch Hydrierung zur stabileren Verbindung Bishydroxymethylfurfural (*BHMF*) umzusetzen [196]. Ein Adsorptionsverfahren von HMF aus wässriger Lösung mit Aktivkohlen als Adsorptionsmitteln bei Dehydratisierung von Fructose wurde bereits von VINKE und VAN BEKKUM [130] untersucht. Durch die Adsorption konnte die HMF-Ausbeute deutlich erhöht werden (43 % statt 20 %). Im Folgenden sollte daher die In-situ-Adsorption von HMF bei Dehydratisierung von Saccharose an ein geeignetes Adsorptionsmittel bei niedrigen Reaktionstemperaturen mit HCl als Katalysator untersucht werden.

5.3 In-situ-Adsorption von HMF in Wasser

In *Kapitel 5.1.9* zeigte sich eine mögliche schnelle Adsorption von HMF an Aktivkohle als Adsorptionsmittel in Wasser. Da die HMF-Ausbeuten in Wasser aufgrund der Hydrolyse von HMF gering sind, könnte durch eine Adsorption von HMF dieses aus der Reaktion entfernt werden, so dass keine Hydrolyse mehr stattfinden würde. Im Folgenden sollte daher die In-situ-Adsorption von HMF bei der Dehydratisierung von Saccharose in Wasser mit einem geeigneten Adsorber untersucht werden. Ein Adsorptionsverfahren von HMF aus wässriger Lösung mit Aktivkohlen als Adsorptionsmitteln bei Dehydratisierung von Fructose wurde bereits von VINKE und VAN BEKKUM [130] untersucht.

Es wurden zunächst Versuche zur Dehydratisierung von Saccharose in Wasser bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Saccharose-Konzentration, Säurekonzentration) durchgeführt, um die geeigneten Reaktionsbedingungen für die im Folgenden durchgeführten Versuche zur In-situ-Adsorption festzustellen.

5.3.1 HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser

5.3.1.1 Einfluss der Temperatur

In der Literatur ist die HMF-Herstellung aus Saccharose mit HCl als Katalysatorsäure in Wasser bei moderaten Reaktionstemperaturen von $\leq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht beschrieben. Typischerweise erfolgen die Reaktionen bei Temperaturen $\geq 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [48, 83, 152]. Im Folgenden wurde daher HMF-Herstellung aus Saccharose in einer 20 Gew.-%igen wässrigen HCl-Lösung im Temperaturbereich von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht.

In *Abbildung 5-33* ist das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der HMF-Herstellung aus Saccharose bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Es wird die HMF-Selektivität gegen den Fructose-Umsatz aufgetragen, da der Glucose-Teil der Saccharose unter den Reaktionsbedingungen nicht zu HMF reagiert.

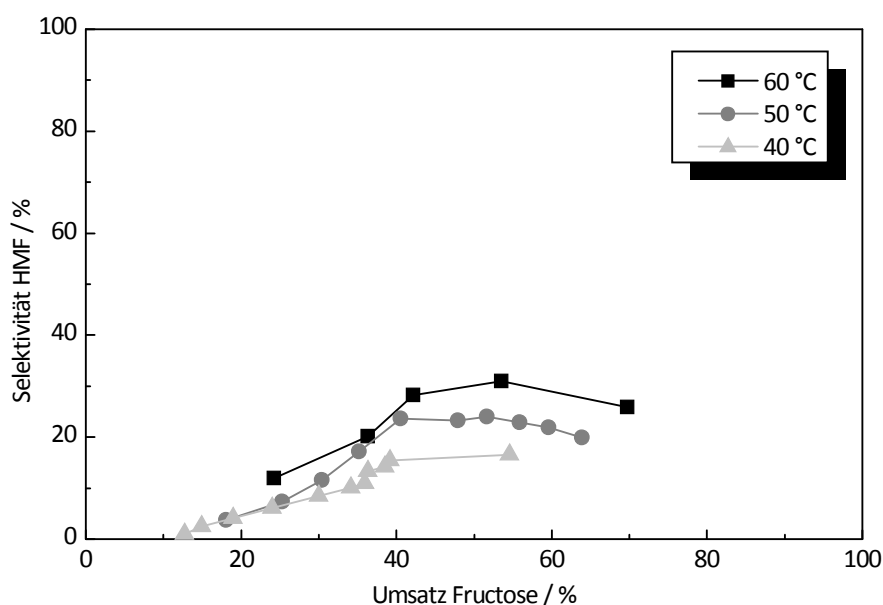


Abbildung 5-33. Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der HMF-Herstellung aus Saccharose in 20 Gew.-%iger wässriger HCl-Lösung bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50 mL 20 Gew.-% HCl, 662 mmol L^{-1} Saccharose.

Aus *Abbildung 5-33* ist ersichtlich, dass bis 40 % Fructose-Umsatz die HMF-Selektivität für jede untersuchte Temperatur ansteigt. Ein ähnlicher Selektivitätsverlauf wurde auch bei den Untersuchungen mit Sulfolan und DMSO festgestellt und deutet auf eine vorrangige Bildung von Nebenprodukten (z. B. Difructoseanhydride) hin (vgl. *Kapi-*

tel 5.1.2). Bei mittleren Fructose-Umsätzen wird die entsprechend maximale Selektivität bei der entsprechenden Reaktionstemperatur erreicht. Die höchste HMF-Selektivität von 31 % wird bei 60 °C bei einem Fructose-Umsatz von 54 % erreicht. Der Selektivitätsverlauf bei 50 °C und 60 °C bei höheren Fructose-Umsätzen deutet auf eine abnehmende Selektivität mit fortschreitendem Umsatz hin, was durch die Hydrolyse von HMF zu Ameisensäure und Lävulinsäure hervorgerufen wird. KUSTER [48] beschreibt, dass die Aktivierungsenergie der HMF-Bildung größer ist als dessen Abbau, wodurch bei höherer Temperatur eine höhere HMF-Ausbeute erhalten wird.

In der Literatur werden für vergleichbare Fructose-Umsätze (ca. 50 %) ähnliche HMF-Selektivitäten (ca. 37 %) bei der Dehydratisierung von Fructose in Wasser mit HCl als Katalysator erreicht [152]. Im Gegensatz zu den durchgeführten Versuchen werden jedoch höhere Reaktionstemperaturen (88 °C) und geringere Fructose-Konzentrationen (500 mmol L^{-1}) verwendet. Demnach haben die Reaktionsbedingungen geringe Säurekonzentration und hohe Reaktionstemperatur den gleichen Effekt bei der Dehydratisierung von Fructose wie die Reaktionsbedingungen hohe Säurekonzentration und geringe Reaktionstemperatur. Für die spätere In-situ-Adsorption von HMF ist eine geringe Reaktionstemperatur jedoch vorteilhafter, da die Adsorption ein temperaturabhängiges Gleichgewicht darstellt, bei dem hohe Temperaturen zu einer geringeren Adsorption führen.

In *Abbildung 5-34* ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure im Temperaturbereich von 40 °C bis 60 °C dargestellt. Bei 60 °C Reaktionszeit ist die Ameisen- und Lävulinsäure-Bildung nur bis zwei Stunden Reaktionszeit gegeben, da der Versuch an dieser Stelle aufgrund der starken Verfärbung der Reaktionslösung (Humin-Bildung) abgebrochen wurde.

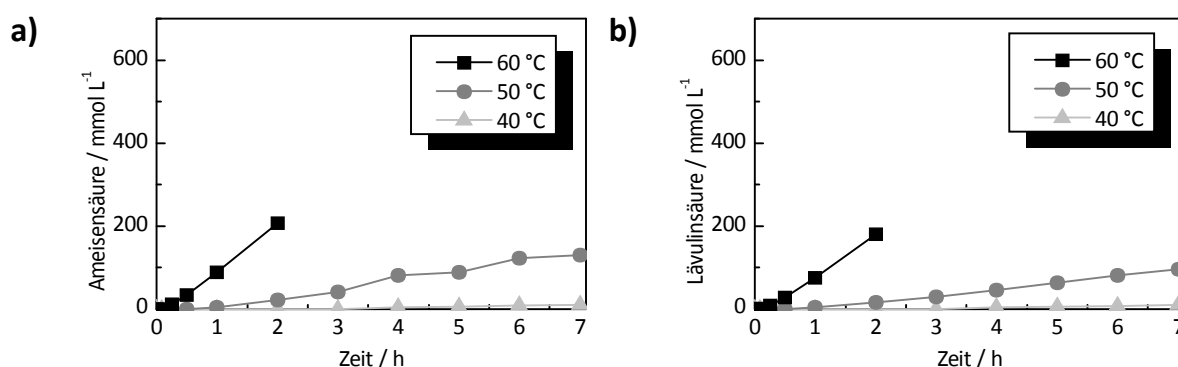


Abbildung 5-34. Konzentrations-Zeit-Diagramm von a) Ameisensäure und b) Lävulinsäure bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in 20 Gew.-%iger HCl-Lösung bei 40 °C, 50 °C und 60 °C, 50 mL 20 Gew.-% HCl, 662 mmol L^{-1} Saccharose.

In *Abbildung 5-34* ist ersichtlich, dass eine zunehmende Reaktionstemperatur aufgrund der höheren HMF-Bildung auch zu einer zunehmenden Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure, die durch die Hydrolyse des HMFs bedingt ist, führt. Bei 40 °C zeigt sich bis 40 % Fructose-Umsatz (7 h Reaktionszeit) nur eine sehr geringe Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure. Erst bei mittleren Fructose-Umsätzen (24 h Reaktionszeit (nicht dargestellt)) werden höhere Mengen gebildet. Die Mengen sind vergleichbar mit den Mengen bei 50 °C nach sieben Stunden Reaktionszeit (60 % Fructose-Umsatz).

Durch eine In-situ-Adsorption von HMF könnte dessen Hydrolyse zu Ameisen- und Lävulinsäure verringert werden. Dies sollte zu einer höheren HMF-Selektivität führen. In *Kapitel 5.3.5* und *5.3.6* wird die In-situ-Adsorption von HMF bei Dehydratisierung von Saccharose (Fructose-Teil) beschrieben.

Bei der HMF-Herstellung aus Saccharose sollte der Glucose-Teil der Saccharose entweder zu HMF abgebaut werden oder inert in Lösung liegen, damit der Kostenvorteil von Saccharose gegenüber Fructose erhalten bleibt.

In *Abbildung 5-35* ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf des Glucose-Teils bei der HMF-Herstellung aus Saccharose im Temperaturbereich von 40 °C bis 60 °C dargestellt.

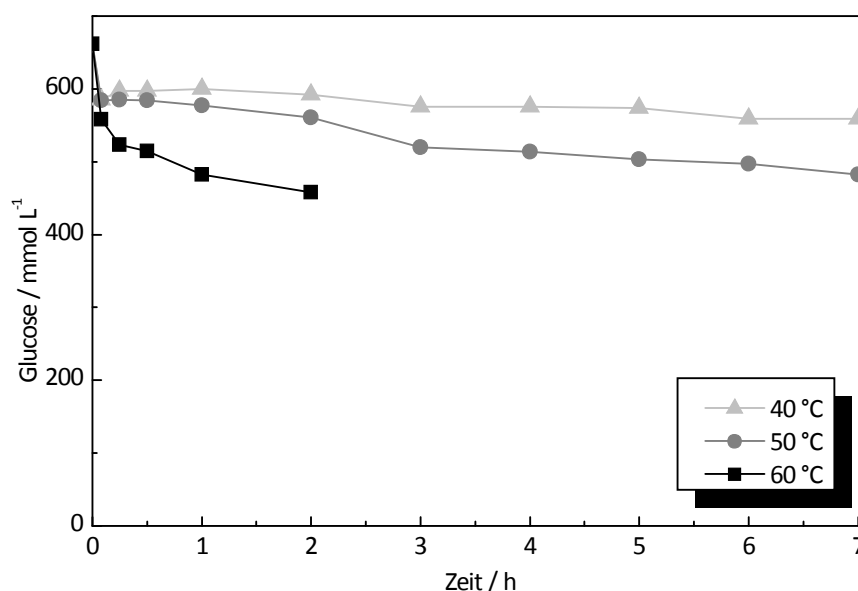


Abbildung 5-35. Konzentrations-Zeit-Diagramm von Glucose bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in 20 Gew.-%iger HCl-Lösung bei 40 °C, 50 °C und 60 °C, 50 mL 20 Gew.-% HCl, 662 mmol L⁻¹ Saccharose.

Der Konzentrations-Zeit-Verlauf von Glucose in *Abbildung 5-35* zeigt mit zunehmender Reaktionstemperatur einen höheren Abbau der Glucose. Bei 60 °C Reaktionstem-

peratur werden nach zwei Stunden Reaktionszeit ca. 30 % des Glucose-Teils abgebaut. Das ist ungewöhnlich, da in einem Vorversuch festgestellt wurde, dass unter den Reaktionsbedingungen der Dehydratisierung Glucose als stabil angesehen werden kann. Es trat kein Abbau der eingesetzten Glucose ein. Die Glucose muss daher mit anderen in Lösung vorliegenden Substanzen reagieren. KUSTER und VAN DER BAAN [152] beschrieben ebenfalls, dass die Dehydratisierung von Glucose etwa 40 mal langsamer verläuft als die Dehydratisierung von Fructose und dass die HMF-Ausbeute aus Glucose ebenfalls geringer ist. Sie vermuteten die Bildung von Reversionsprodukten.

Im Folgenden wurde untersucht, ob Glucose mit Ameisensäure, Lävulinsäure oder HMF unter den bei der Dehydratisierung der Saccharose vorliegenden Reaktionsbedingungen reagiert.

In *Abbildung 5-36* sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Testversuche dargestellt.

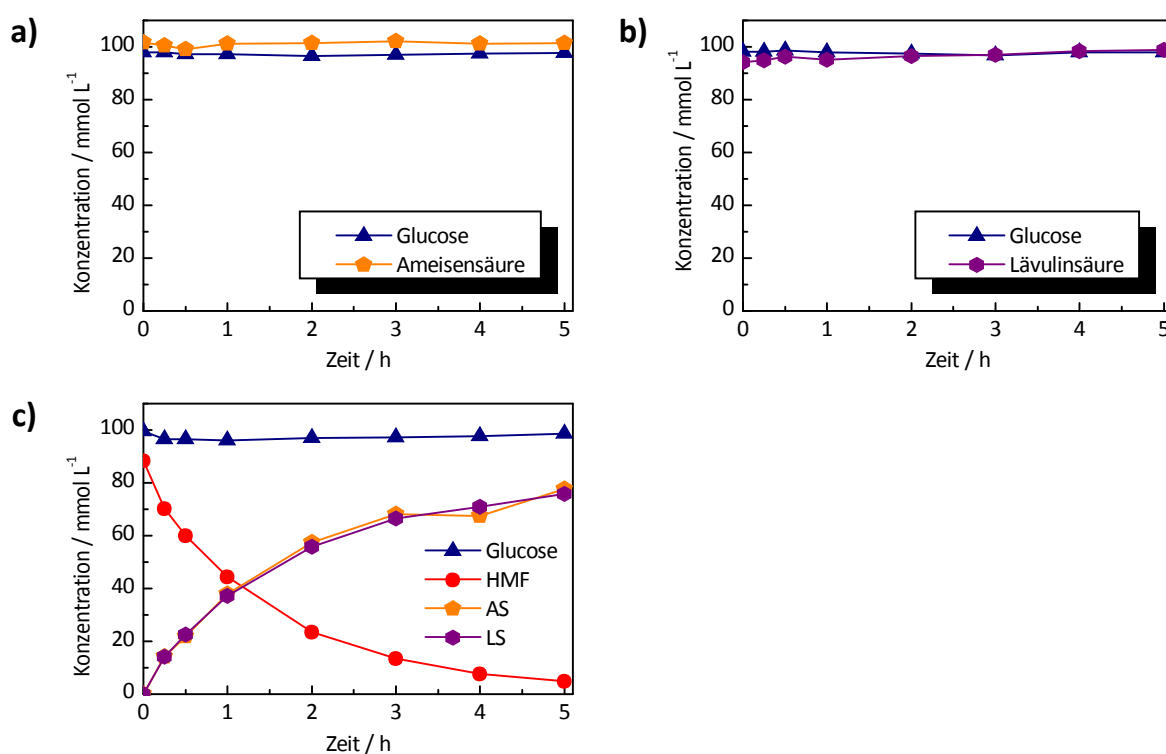


Abbildung 5-36. Konzentrations-Zeit-Diagramme für die Gemische a) Glucose+Ameisensäure, b) Glucose+Lävulinsäure und c) Glucose+HMF unter den für die Dehydratisierung von Saccharose (Fructose-Teil) verwendeten Reaktionsbedingungen, 25 mL 20 Gew.-% HCl, je 100 mmol L⁻¹ Substanz, 60 °C.

Aus *Abbildung 5-36* ist ersichtlich, dass Glucose neben Ameisensäure (*Abbildung 5-36a*), Lävulinsäure (*Abbildung 5-36b*) und HMF (*Abbildung 5-36c*) unter den bei der Dehydratisierung von Saccharose (Fructose-Teil) verwendeten Reaktionsbedingungen

stabil ist. Ameisensäure und Lävulinsäure sind ebenfalls stabil unter den Reaktionsbedingungen. *Abbildung 5-36c* zeigt weiterhin, dass HMF, wie erwartet, zu Ameisen- und Lävulinsäure hydrolysiert.

Da Glucose nicht mit Ameisensäure, Lävulinsäure oder HMF bei 60 °C unter den stark sauren Bedingungen reagiert, wird angenommen, dass der Abbau der Glucose bei der Dehydratisierung von Saccharose (*Abbildung 5-35*) durch eine Reaktion von Glucose mit Fructose oder von Glucose mit intermediären Verbindungen unter Bildung von Reversionsprodukten, wie bei KUSTER und VAN DER BAAN [152] beschrieben, erfolgt.

Bei der Untersuchung der HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO/Wasser (vgl. *Kapitel 5.1.8.3*) wurde ebenfalls festgestellt, dass während des Dehydratisierungsversuches mehr Glucose abgebaut worden ist, als im vorherigen Stabilitätstest der Glucose unter den Reaktionsbedingungen. Vermutlich existieren analoge Ursachen für beide Phänomene.

Da die saure Hydrolyse der Saccharose nach zwei unterschiedlichen Mechanismen erfolgen kann [197, 198] und in einem Mechanismus eine ionische Zwischenstufe der Glucose (Gluc^+) gebildet wird, ist es auch denkbar, dass diese ionische Zwischenstufe der Glucose nicht mit Wasser zu Glucose reagiert, die anschließend stabil in Lösung liegt, sondern durch eine Reaktion mit anderen in Lösung vorliegenden Verbindungen weiterreagiert. Die Bildung der ionischen Zwischenstufe der Glucose unterscheidet die Versuche zur Dehydratisierung der Saccharose und zu den Testreaktionen mit Ameisen-/Lävulinsäure und HMF. Demnach müsste bei der Dehydratisierung eines Gemisches aus Fructose und Glucose die Glucose ebenfalls stabil bleiben, da in diesem Fall keine ionische Zwischenstufe gebildet wird. In einem mit DMSO als Lösungsmittel durchgeführten Versuch mit einer Mischung aus 663 mmol L^{-1} Fructose und 663 mmol L^{-1} Glucose mit konz. HCl als Katalysator bei 60 °C zeigte sich jedoch ein Glucose-Umsatz, der in vergleichbarer Größenordnung (ca. 20 %) mit dem Versuch mit Saccharose als Substrat (vgl. *Abbildung 5-27*) lag. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass Reversionsprodukte von Glucose und Fructose gebildet werden, die zu einem Abbau der Glucose führen. Die Reversionsproduktbildung zeigt sich als unabhängig von den eingesetzten Lösungsmitteln (DMSO, Wasser).

Da bei 60 °C Reaktionstemperatur die höchste HMF-Selektivität erhalten wird, werden folgende Versuche mit dieser Reaktionstemperatur durchgeführt. Der Glucose-Abbau von ca. 30 % bei 60 °C wird zu Gunsten der höheren HMF-Selektivität vernachlässigt.

5.3.1.2 Einfluss der Saccharose-Konzentration

Für den Einfluss der Saccharose-Anfangskonzentration auf die HMF-Selektivität in Wasser als Lösungsmittel wird aufgrund der Ergebnisse in den Kapiteln 5.1.6 (Einfluss der Fructose-Konzentration in Sulfolan und DMSO als Lösungsmittel) und 5.2.1 (Einfluss der Saccharose-Konzentration in DMSO als Lösungsmittel) erwartet, dass mit zunehmender Saccharose-Anfangskonzentration eine geringere HMF-Selektivität erhalten wird. Diesbezüglich wurden nur zwei Saccharose-Anfangskonzentrationen untersucht. Die Saccharose-Anfangskonzentration betragen 33 mmol L^{-1} Saccharose (entspricht ca. 1 Gew.-%ige Saccharose-Lösung) und 662 mmol L^{-1} Saccharose (entspricht ca. 17 Gew.-%ige Saccharose-Lösung). Da die Bildung von HMF aus dem Fructose-Teil der unmittelbar nach Reaktionsstart hydrolysierten Saccharose erfolgt, wird in *Abbildung 5-37* die HMF-Selektivität in Abhängigkeit des Fructose-Umsatzes dargestellt.

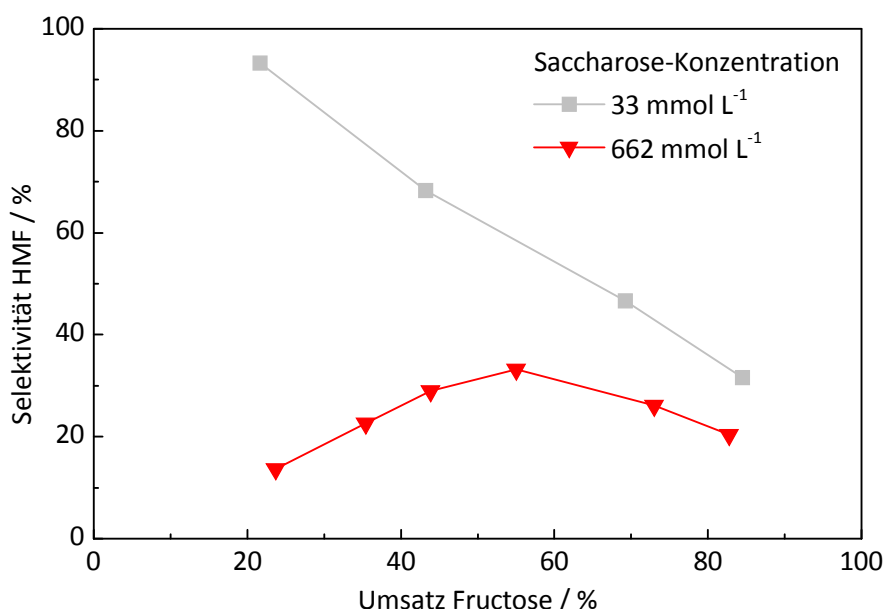


Abbildung 5-37. Selektivität-Umsatz-Diagramm des Einflusses der Saccharose-Anfangskonzentration auf die HMF-Selektivität in Wasser, 15 mL 20 Gew.-% HCl in Wasser, 33 mmol L^{-1} / 662 mmol L^{-1} Saccharose, 60°C .

Aus *Abbildung 5-37* geht hervor, dass eine Erhöhung der Anfangskonzentration an Saccharose zu einer Verringerung der HMF-Selektivität führt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen zur Untersuchung der HMF-Selektivität in Abhängigkeit der Fructose- bzw. Saccharose-Anfangskonzentration in den organischen Lösungsmitteln (vgl. *Kapitel 5.1.6* und *5.2.1*). Abweichend zu den bisherigen Ergebnissen in den organischen Lösungsmitteln ist jedoch der Verlauf der beiden Selektivitäts-Umsatz-Kurven. In Wasser als Lösungsmittel liegt bei Einsatz einer geringen Saccharose-Anfangskonzentration die HMF-Selektivität nur bei niedri-

gen Fructose-Umsätzen (ca. 20 %) bei > 90 %. Bei höheren Fructose-Umsätzen (> 20 % bis ca. 80 %) nimmt die HMF-Selektivität annähernd linear ab. Die Abnahme in der HMF-Selektivität bei höheren Fructose-Umsätzen ist begründet durch die Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure durch Hydrolyse des gebildeten HMFs (vgl. *Abbildung 5-38*). Demgegenüber wurde mit den organischen Lösungsmitteln bei einer derart niedrigen Anfangskonzentration von nur ca. 1 Gew.-% an Fructose bzw. Saccharose sogar eine fast vollständige HMF-Selektivität unabhängig vom Fructose-Umsatz erhalten. Die selektivitätserniedrigende HMF-Hydrolyse fand in den organischen Lösungsmitteln nicht statt, so dass höhere HMF-Selektivitäten auch bei höheren Fructose-Umsätzen erhalten werden.

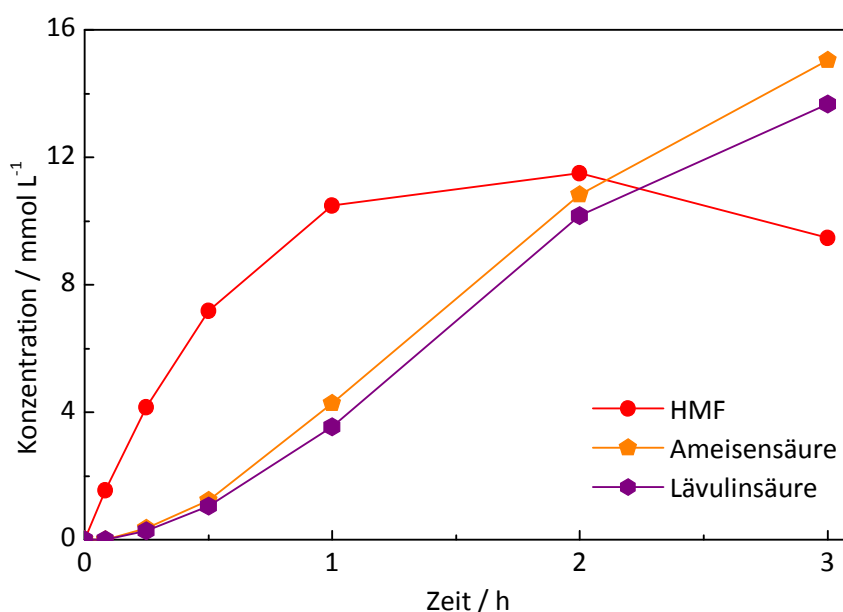


Abbildung 5-38. Konzentrations-Zeit-Verlauf der Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure bei der Untersuchung der Abhängigkeit der HMF-Selektivität von der Saccharose-Anfangskonzentration, 15 mL 20 Gew.-% HCl in Wasser, 33 mmol L⁻¹ Saccharose, 60 °C.

Bei einer höheren Saccharose-Anfangskonzentration von 662 mmol L⁻¹ (ca. 17 Gew.-%) zeigt sich nach *Abbildung 5-37* zunächst ein im Vergleich zu der eben beschriebenen geringen Saccharose-Anfangskonzentration anderer Verlauf der HMF-Selektivität. Die HMF-Selektivität steigt bei höheren Saccharose-Anfangskonzentrationen zunächst bis zu mittleren Fructose-Umsätzen an und verringert sich erst bei hohen Fructose-Umsätzen (> 55 %). Die ansteigende HMF-Selektivität bis zu mittleren Fructose-Umsätzen kann analog zu *Kapitel 5.1.6* mit einer vorrangigen Nebenproduktbildung (Difructoseanhydride) durch die nach Hydrolyse der Saccharose vorliegende hohe Fructose-Konzentration erklärt werden. Diese Fructose-Nebenprodukte werden dann im Reaktionsverlauf zu HMF umgesetzt und führen zu dem in *Abbildung 5-37* dargestellten Selektivitätsverlauf von HMF. Da in Wasser als Lösungsmittel jedoch eine Hydrolyse des gebildeten HMFs stattfindet, verringert sich

mit zunehmendem Fructose-Umsatz (= zunehmender Reaktionszeit) die HMF-Selektivität durch die Bildung von Ameisen- und Lävulinsäure. Interessant ist, dass bei mittleren Fructose-Umsätzen unter vergleichbaren Bedingungen die HMF-Selektivität in Wasser höher ist als im Lösungsmittelsystem Sulfolan/Wasser 90/10 (vgl. *Kapitel 5.1.6, Abbildung 5-14*). Es ist wahrscheinlich, dass in Wasser weniger Fructose-Nebenprodukte (Difructoseanhydride) gebildet werden, die einen Einfluss auf die HMF-Selektivität besonders bei geringen bis mittleren Fructose-Umsätzen haben, als in Sulfolan/Wasser 90/10. Da in Wasser also vorrangig weniger Nebenprodukte als HMF gebildet werden, ist die Ausbeute an HMF in Wasser bis zu mittleren Fructose-Umsätzen höher als in Sulfolan/Wasser 90/10, wodurch auch die HMF-Selektivität höher ist. In DMSO/Wasser 90/10 liegt die HMF-Selektivität bei mittleren Fructose-Umsätzen deutlich höher als in Wasser oder Sulfolan/Wasser (vgl. *Kapitel 5.1.6.1, Abbildung 5-16*). Demnach ließe sich eine Rangfolge für die vorrangige Bildung der Fructose-Nebenprodukte (Difructoseanhydride) in den Lösungsmittelsystem erstellen: DMSO/Wasser 90/10 < Wasser < Sulfolan/Wasser 90/10.

Mit Wasser als Lösungsmittel konnten bei einer hohen Saccharose-Anfangskonzentration von ca. 17 Gew.-% (662 mmol L⁻¹) etwa 33 % HMF-Selektivität bei mittleren Fructose-Umsätzen erhalten werden. In der Literatur werden bei vergleichweisen Fructose-Umsätzen analoge HMF-Selektivitäten beschrieben [83]. Im Folgenden sollte der Einfluss der Säurekonzentration auf die HMF-Selektivität untersucht werden.

5.3.1.3 Einfluss der Säurekonzentration

Im Folgenden wurde der Einfluss der Säurekonzentration im Bereich von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% HCl auf die HMF-Selektivität bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser bei 60 °C untersucht. In der Literatur ist die Herstellung von HMF mit HCl als Katalysator mit deutlich geringeren HCl-Konzentrationen (0,5 – 2 mol L⁻¹), dafür bei höheren Reaktionstemperaturen (88 °C, 95 °C) beschrieben [83, 152].

In *Abbildung 5-39* ist das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Dehydratisierung von Saccharose (Fructose-Teil) bei 60 °C mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen dargestellt.

Aus *Abbildung 5-39* ist ersichtlich, dass innerhalb von sieben Stunden Reaktionszeit mit zunehmender Säurekonzentration höhere Fructose-Umsätze erreicht werden. Daraus folgt, dass die Geschwindigkeit der Dehydratisierung des Fructose-Teils der hydrolysierten Saccharose mit zunehmender Säurekonzentration zunimmt. Die höchsten HMF-Selektivitäten von 30 % werden zwischen 55 % und 70 % Fructose-Umsatz mit einer 20 Gew.-% und 25 Gew.-% HCl erreicht. Die dafür benötigte Reakti-

onszeit beträgt eine Stunde im Fall der 20 Gew.-%igen HCl und nur 15 Minuten im Fall der 25 Gew.-%igen HCl.

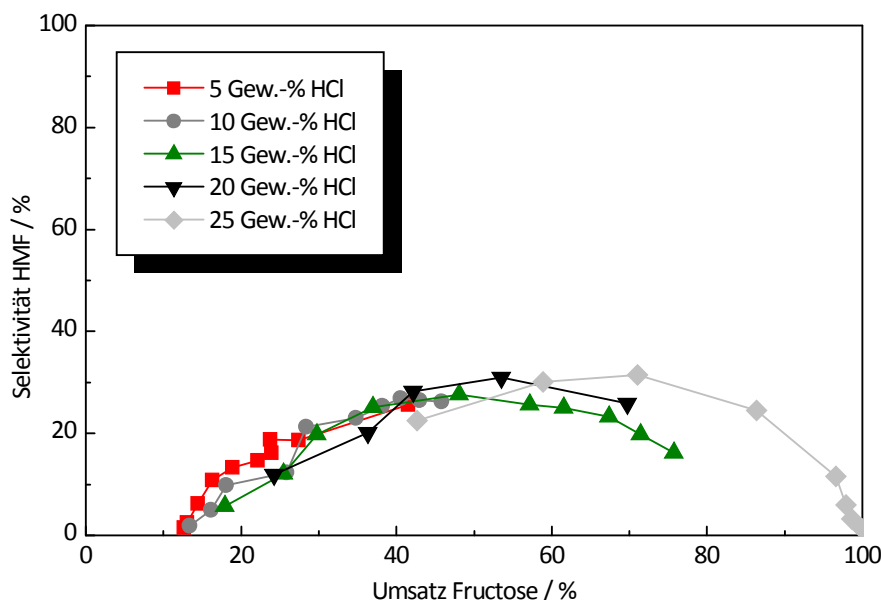


Abbildung 5-39. Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Dehydratisierung von Saccharose (Fructose-Teil) mit unterschiedlichen HCl-Lösungen bei 60 °C, 15 mL HCl (5 - 25 Gew.-%), 3,4 g Saccharose, 60 °C, 7 h.

HCl-Konzentrationen < 20 Gew.-% führen innerhalb des Versuchszeitraums einerseits zu geringeren Fructose-Umsätzen und andererseits zu geringeren bzw. schneller abnehmenden HMF-Selektivitäten mit fortschreitendem Fructose-Umsatz. Durch die langsamere Dehydratisierung der Fructose kann bereits gebildetes HMF zu Ameisen- und Lävulinsäure hydrolysieren, was zu den geringeren HMF-Selektivitäten bei geringen HCl-Konzentrationen führt. Wie in *Kapitel 5.3.1.1* beschrieben, sollte bei Einsatz geringer HCl-Konzentrationen eine höhere Temperatur verwendet werden, um vergleichbare HMF-Selektivitäten zu erreichen. Für geringe Reaktionstemperaturen sollten jedoch möglichst hohe HCl-Konzentration verwendet werden.

Da die HMF-Selektivität bei Durchführung der Reaktion in der 25 Gew.-%igen HCl-Lösung nur um 1-2 % höher ist als bei Durchführung der Reaktion in der 20 Gew.-%igen HCl-Lösung werden folgende Versuche weiterhin mit der 20 Gew.-%igen HCl als Katalysator und Lösungsmittel durchgeführt.

5.3.1.4 Aktivitätsvergleich mit Sulfolan und DMSO

In *Kapitel 5.1.2.1* zeigte ein Aktivitätsvergleich zwischen Sulfolan und DMSO, dass innerhalb von acht Minuten Reaktionszeit in Sulfolan mehr HMF gebildet wird als in DMSO, d. h. die Bildungsgeschwindigkeit von HMF ist in Sulfolan höher als in DMSO.

In *Abbildung 5-40* ist ein Vergleich der HMF-Bildung innerhalb der ersten Minuten der Reaktion zwischen Wasser als Lösungsmittel und den Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO dargestellt. Durch die hohe Säurekonzentration im Wasser kann davon ausgegangen werden, dass bereits kurz nach Zugabe der Saccharose diese zu Fructose und Glucose hydrolysiert ist, so dass ein Vergleich mit den Versuchen in Sulfolan und DMSO, bei denen Fructose als Substrat eingesetzt worden ist, durchgeführt werden kann.

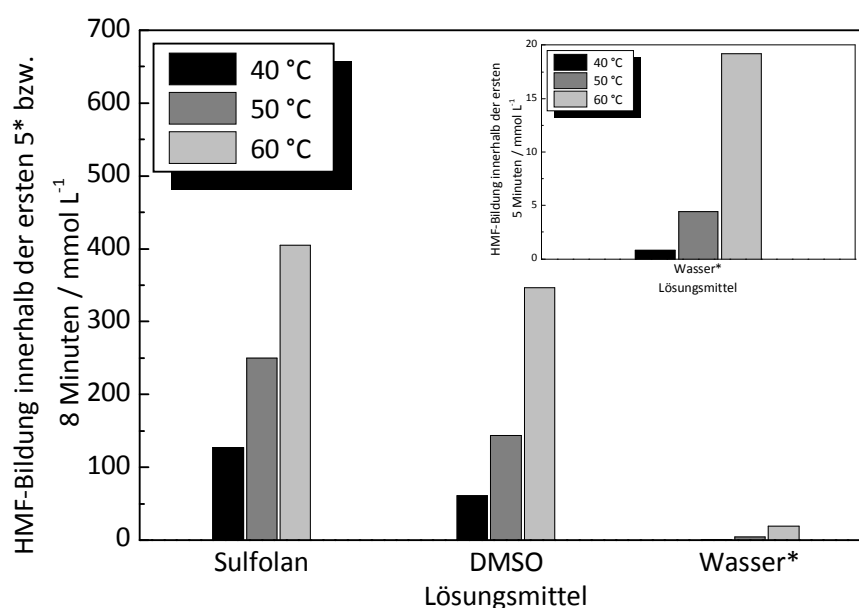


Abbildung 5-40. HMF-Bildung innerhalb der ersten 5 Minuten (Wasser als Lösungsmittel) bzw. innerhalb der ersten 8 Minuten Reaktionszeit (Sulfolan+DMSO), 15 mL Sulfolan/DMSO, 665 mmol L⁻¹ Fructose, 0,945 mL konz. HCl, 40-60 °C; 50 mL 20 Gew.-% HCl, 662 mmol L⁻¹ Saccharose, 40-60 °C.

Aus *Abbildung 5-40* geht hervor, dass die zu Beginn der Reaktion gebildete HMF-Menge bei 60 °C Reaktionstemperatur in Wasser als Lösungsmittel nur etwa 5 % der HMF-Menge in den organischen Lösungsmitteln Sulfolan und DMSO entspricht. Bei Temperaturen < 60 °C ist das Verhältnis sogar noch geringer. Die langsamere HMF-Bildung in Wasser als Lösungsmittel ist Folge des Reaktionsgleichgewichtes der Dehydratisierung der Fructose. Da in den organischen Lösungsmitteln zu Beginn der Reaktion kein bzw. nur wenig Wasser vorhanden ist, läuft die Dehydratisierung der Fructose zu HMF deutlich schneller ab.

Durch die Adsorption des gebildeten HMFs würde dies dem Reaktionsgleichgewicht entzogen, was sich zum einen positiv auf die HMF-Selektivität auswirken würde und darüber hinaus auch eine denkbar höhere Bildungsgeschwindigkeit zur Folge hätte.

5.3.2 Screening nach Adsorptionsmitteln

Ein aussichtsreiches Verfahren zur Abtrennung von HMF aus dem Reaktionsgemisch stellt die selektive Adsorption von HMF an einen geeigneten Adsorber dar. Dadurch könnte die Ausbeute von HMF bei Durchführung der Dehydratisierung von Saccharose in Wasser erhöht werden.

Für die In-situ-Adsorption von HMF aus Wasser wurde zunächst ein Screening nach Adsorptionsmitteln durchgeführt. Es wurden verschiedene Aktivkohlen und hydrophobe Adsorberharze auf Basis von Polyacrylsäure, Styrol-Divinylbenzol (Styrol-DVB) bzw. Polystyrol-Divinylbenzol (PS-DVB) ohne und mit funktionellen Gruppen (hydrophiler Charakter) sowie ein *natürlicher Adsorber* auf die Eignung zur HMF-Adsorption untersucht.

In *Abbildung 5-41* ist die HMF-Beladung in Abhängigkeit des verwendeten Adsorbers dargestellt.

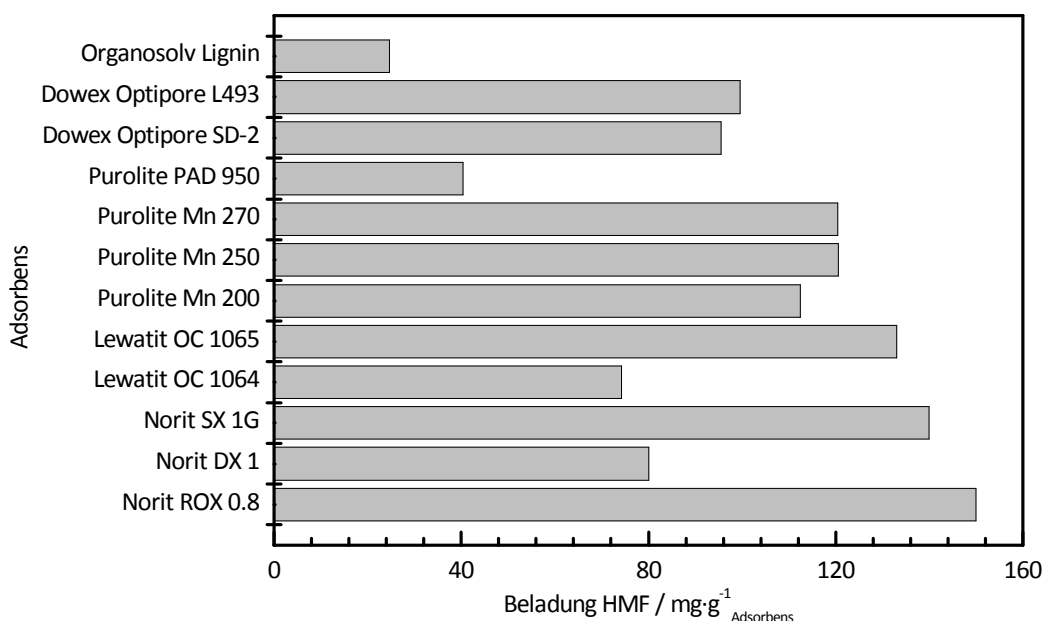


Abbildung 5-41. Screening nach Adsorbentien für die HMF Adsorption in Wasser, 10 g L^{-1} HMF, 25 mL deion. Wasser, 2 g Adsorptionsmittel, Raumtemperatur.

Das Screening ergab, dass die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 (Extrudate) am besten für die HMF-Adsorption in Wasser geeignet ist. Die Beladung beträgt $150 \text{ mg HMF pro g Adsorbens}$ unter den Screening-Bedingungen.

Aus *Abbildung 5-41* ist ersichtlich, dass für die Aktivkohle Norit® SX 1G (Pulver) eine ähnlich hohe Beladung ($140 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$) erreicht wird wie für die ROX-Aktivkohle

(Extrudate). Dagegen zeigt die DX-Aktivkohle (Pulver) eine deutlich geringere Adsorption von nur $80 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$. Alle untersuchten Aktivkohlen besitzen eine ähnlich hohe BET-Oberfläche (vgl. *Kapitel 4.4.2*). Damit sollten sie eigentlich ein ähnliches Adsorptionsverhalten aufweisen. Vermutlich besitzen die Aktivkohlen unterschiedliche Porengrößen und Porengrößenverteilungen, die zur unterschiedlichen Adsorption von HMF und vorliegenden Verunreinigungen in der Lösung führen. Denkbar wäre ferner, dass die Aktivkohlen aufgrund unterschiedlicher Herstellmethoden voneinander verschiedene Oberflächen besitzen, die die Adsorption von HMF und anderen in Lösung vorliegenden Verbindungen beeinflussen. Während der Versuche zeigte sich auch, dass die Farbe der HMF-Lösung nach Adsorption im Fall der ROX-Aktivkohle unverändert schwach gelb war, während im Fall von der SX- und der DX-Aktivkohle eine klare Lösung erhalten wurde. Damit zeigt sich eine höhere Selektivität der ROX-Aktivkohle zu HMF im Vergleich zur SX-Aktivkohle und DX-Aktivkohle. In der Literatur wird für die Aktivkohle SX 1G ein Porenvolumen von $0,83 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und ein Mikroporenvolumen von $0,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ beschrieben [143]. Die Aktivkohle ROX 0.8 hat dagegen ein gesamtes Porenvolumen von $0,467 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ mit einem Mikroporenvolumen von $0,365 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [142]. Für die Aktivkohle DX 1 wurden keine Informationen zur Porengröße in der Literatur gefunden. Denkbar ist jedoch, dass es über eine ähnliche Porengrößenverteilung wie die SX-Aktivkohle verfügt. Durch das kleine Porenvolumen der ROX-Aktivkohle kommt es nicht oder nur wenig zur Adsorption von Verunreinigungen, bei denen es sich in der Regel um Moleküle mit einem größeren Moleküldurchmesser als HMF handelt. Bei größerem Porenvolumen ist eine Adsorption von Verunreinigungen wahrscheinlicher, wodurch bei gleicher Affinität zu bestimmten Adsorptionsplätzen weniger HMF adsorbiert werden kann.

Die untersuchten Adsorberharze sind ebenso wie Aktivkohle hydrophobe Adsorbentien, die zur Adsorption von aromatischen Verbindungen geeignet sind.

Bei den Adsorberharzen werden jedoch nur für das mit einem primären Amin funktionalisierte OC 1065 gute Beladungen von $133 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$ unter den Screening-Bedingungen erreicht. Es ist bekannt, dass primäre Amine und Aldehyde miteinander unter Bildung von Iminen reagieren [199]. Für das ebenfalls mit einem Amin, jedoch mit einem tertiären Amin funktionalisierte Optipore SD-2 wird dagegen nur eine Beladung von ca. $96 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$ erhalten. Da der Adsorber OC 1065 nur über eine BET-Oberfläche von $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verfügt, der Adsorber Optipore SD-2 dagegen über eine BET-Oberfläche von $> 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, beruht die Adsorption beim Adsorber OC 1065 vermutlich nicht auf physikalischen Kräften. Wahrscheinlich kommt es zur Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen HMF und dem Adsorber. Dies könnte zu Schwierigkeiten bei der späteren Desorption von HMF führen, d. h. HMF könnte irreversibel auf dem Adsorber gebunden sein.

Mit den Adsorberharzen der Fa. Purolite können HMF-Beladungen bis etwa $120 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$ unter den Screening-Bedingungen erreicht werden. Die Macronet-Adsorbentien (gekennzeichnet durch Mn) verfügen über eine ähnliche hohe BET-Oberfläche wie die Aktivkohlen und besitzen einen hohen Anteil an Mikroporen. Dennoch ist das Porenvolumen größer als wie der Aktivkohlen (vgl. *Kapitel 4.4.2*), wodurch eine geringere Beladung von HMF aufgrund der Adsorption von Verunreinigungen verursacht wird. Mit dem Adsorber PAD 950 wird nur eine HMF-Beladung von ca. $40 \text{ mg}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Adsorber}}$ unter den Screening-Bedingungen erreicht. Der Adsorber zeichnet sich durch eine mittlere BET-Oberfläche von etwa $535 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und über ein relativ großes Porenvolumen von $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aus, was zu einer schwachen Adsorption von HMF führt. Weiterhin besteht der Adsorber aus einem Netzwerk aus Polyacrylsäure (PA). Vermutlich ist die Wechselwirkung von HMF mit der PA-Oberfläche des Adsorbers schwächer als wie mit den vorherigen Oberflächen auf Basis von PS/DVB, was zu der beschriebenen geringen HMF-Adsorption führt.

Die HMF-Beladung bei den Adsorbern der Fa. Dowex ist trotz ähnlicher BET-Oberflächen und Porenvolumen geringer im Vergleich zu den Adsorbern der Fa. Purolite. Die Adsorber der Fa. Dowex sind aus einem Netzwerk aus Styrol/DVB aufgebaut. Vermutlich ist, wie beim PAD 950 Adsorber, die Wechselwirkung von HMF mit der Styrol/DVB -Oberfläche geringer als wie mit der PS/DVB-Oberfläche der Purolite Macronet-Adsorber.

Lignin besteht aus einem Netzwerk aus phenolischen Makromolekülen und bildet eine ähnliche Struktur zu den vernetzten Styrol- und Polystyrol-Verbindungen, wodurch es für die HMF-Adsorption interessant erschien. Dennoch wurde mit dem *natürlichen Adsorber* die geringste HMF-Adsorption festgestellt. In der Literatur konnte für eine Lignin-Verbindung eine BET-Oberfläche von $209 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt werden [200]. Dies zeigt, dass Lignin nur über eine sehr geringe BET-Oberfläche verfügt, was Ursache der geringen HMF-Adsorption sein könnte.

Da die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 die beste HMF-Adsorption unter den Screening-Bedingungen gezeigt hat, wurden im Folgenden die Experimente unter Variation von Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur, HMF-Konzentration) mit diesem Adsorber durchgeführt, um deren Einfluss auf die Adsorption von HMF an die Aktivkohle zu untersuchen.

5.3.3 Variation von Reaktionsbedingungen bei der Adsorption von HMF

5.3.3.1 Einfluss des pH-Wertes

Die Herstellung von HMF erfolgt durch eine säurekatalysierte Reaktion, d. h. die Adsorption wird bei niedrigen pH-Werten stattfinden. Im Folgenden wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption von HMF im Bereich von pH 0 bis pH 7 bei 60 °C Reaktionstemperatur untersucht.

In *Abbildung 5-42* ist der Konzentrationsverlauf von HMF sowie der pH-Wert-Verlauf während der Adsorption dargestellt.

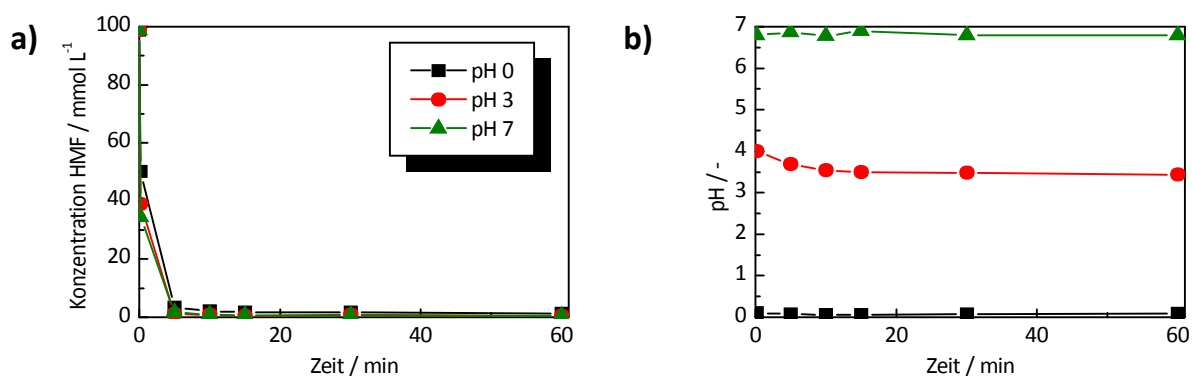


Abbildung 5-42. Einfluss des pH-Wertes auf die HMF Adsorption, a) Konzentrations-Zeit-Diagramm, b) pH-Wert-Verlauf während der Versuche, 25 mL Wasser (pH = 0, 3, 7), 100 mmol L⁻¹ HMF, 2 g Aktivkohle Norit® ROX 0.8.

Es zeigt sich, dass die HMF-Konzentration bei allen untersuchten pH-Werten nach ca. 15 Minuten fast Null beträgt. Die eingestellten pH-Werte zeigten keine Veränderung innerhalb der Versuchszeit. Daraus ergibt sich, dass die Adsorption unabhängig vom pH-Wert ist.

Die Unabhängigkeit der HMF-Adsorption vom pH-Wert deutet auf schwache Wechselwirkungen von HMF mit der Oberfläche der Aktivkohle hin (z. B. VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen). Würden ionische Wechselwirkungen vorliegen, so würde sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert zeigen [201].

Da die In-situ-Adsorption von HMF im sauren pH-Bereich durchgeführt werden soll, werden die folgenden Untersuchungen mit einem pH-Wert von 0 durchgeführt.

5.3.3.2 Einfluss der Temperatur

Nach KUSTER [48] begünstigen erhöhte Temperaturen die Bildung von HMF aus Fructose. Das Adsorptionsgleichgewicht ist ebenso temperaturabhängig und mit zuneh-

mender Temperatur wird eine geringere Beladung erwartet. Im Folgenden wurde daher die Abhängigkeit der HMF-Adsorption von der Temperatur im Bereich von 30 °C bis 80 °C bei pH = 0 untersucht.

In *Tabelle 5-6* ist die HMF-Konzentration zu Beginn des Versuches sowie nach Adsorption an die Aktivkohle bei den untersuchten Temperaturen dargestellt.

Tabelle 5-6. Einfluss der Temperatur auf die HMF-Adsorption, 24 mL 1 mol L⁻¹ HCl, 2 g ROX 0.8, 1 mL 2,5 mol L⁻¹ HMF-Stammlösung, pH = 0.

Zeit / min	Konzentration HMF / mmol L ⁻¹		
	RT	60 °C	80 °C
0	98,8	98,8	98,8
15	1,0	1,6	2,7
120	0,5	1,3	2

Aus *Tabelle 5-6* zeigt sich, dass wie erwartet mit zunehmender Temperatur weniger HMF adsorbiert wird. Für eine Temperatur von 80 °C werden im Vergleich zu 30 °C (quasi vollständige Adsorption) jedoch nur etwa 1,6 % weniger HMF adsorbiert. Dies könnte einerseits an der beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Adsorption liegen, andererseits jedoch könnten aufgrund der Hydrolyse von HMF Lävulinsäure und Ameisensäure konkurrierend adsorbieren, so dass effektiv weniger HMF gebunden wird. Im untersuchten Temperaturbereich wurde keine Lävulinsäure über HPLC detektiert. Es zeigte sich jedoch eine sehr geringe Bildung von Ameisensäure bei 60 °C und 80 °C Reaktionstemperatur (0,4 mmol L⁻¹ / 5,5 mmol L⁻¹). Das bedeutet, dass Lävulinsäure vermutlich auf der Aktivkohle adsorbiert vorliegt und aus diesem Grund nicht über die HPLC detektiert werden konnte. Weiterhin denkbar wäre, dass Lävulinsäure ebenfalls dehydratisiert wird, wodurch das Lacton α -Angelicalacton gebildet wird, welches nicht über die HPLC erfasst wurde [40].

Im Folgenden wurde die Adsorption von Ameisensäure und Lävulinsäure bei 80 °C untersucht. In *Abbildung 5-43* ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf von Ameisensäure und Lävulinsäure bei der Adsorption dargestellt.

Es zeigt sich, dass Ameisensäure lediglich zu ca. 13 % auf der Aktivkohle adsorbiert wird. Die Adsorption der Lävulinsäure beträgt dagegen ca. 82 %. Der Separationsfaktor α nach *Gleichung 4-12* wurde zu 33 bestimmt und zeigt eine höhere Selektivität der Aktivkohle zu Lävulinsäure als zu Ameisensäure. Das bedeutet, dass Lävulinsäure das stärkere Adsorptiv darstellt. Die Wechselwirkungen der Aktivkohle mit Ameisen-

säure sind dagegen nur gering. Erklären ließe sich die unterschiedliche Wechselwirkung durch die unterschiedliche Molekülstruktur von Ameisen- und Lävulinsäure. Ameisensäure ist stark polar und kann daher vermutlich nur schwach mit der unpolaren Oberfläche der Aktivkohle wechselwirken. Lävulinsäure hat aufgrund der Größe des Moleküls eine breitere Ladungsverteilung und ist daher unpolarer als Ameisensäure. Dies führt zu einer stärkeren Wechselwirkung mit der unpolaren Oberfläche der Aktivkohle.

Die stärkere Adsorption von Lävulinsäure auf der Aktivkohle erklärt, weshalb bei der Untersuchung des Einflusses der Temperatur bei der HMF-Adsorption in der HPLC-Analyse keine Lävulinsäure in der Lösung trotz Detektion von Ameisensäure festgestellt werden konnte.

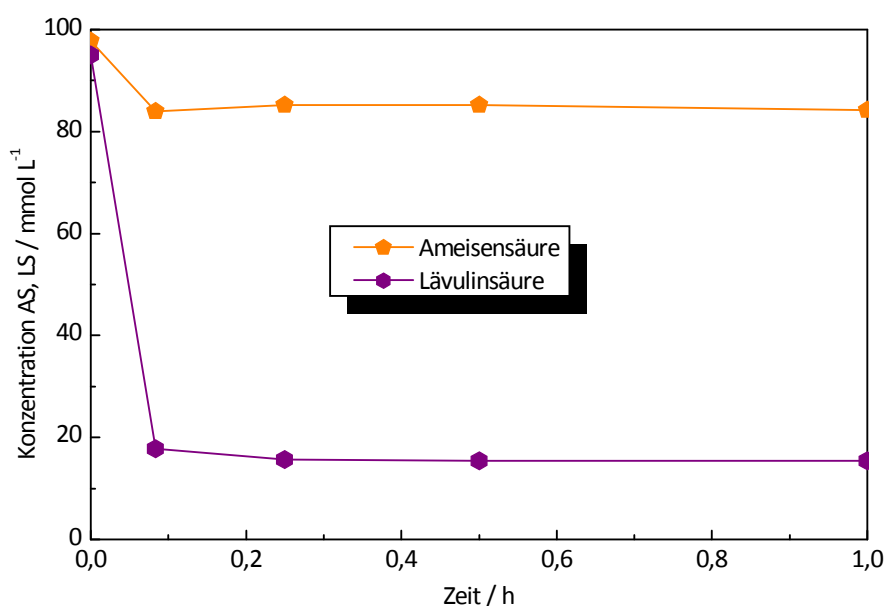


Abbildung 5-43. Adsorption von Ameisen- und Lävulinsäure auf der Aktivkohle ROX 0.8 bei 80 °C, 100 mmol L⁻¹ Ameisensäure, 100 mmol L⁻¹ Lävulinsäure, 8 g Norit® ROX 0.8, 98,6 mL 1 mol L⁻¹ HCl, pH = 0.

Lävulinsäure hat aufgrund der hohen Adsorption auf der Aktivkohle einen größeren Einfluss auf die Adsorption von HMF als Ameisensäure. Im Folgenden wurde die Konkurrenzadsorption zwischen HMF und Lävulinsäure untersucht.

5.3.3.3 Konkurrenzadsorption zwischen HMF und Lävulinsäure

In Kapitel 5.3.3.2 zeigte sich, dass bei erhöhter Temperatur weniger HMF adsorbiert werden. Im Folgenden wurde untersucht, ob die Anwesenheit von Lävulinsäure zu einer geringeren HMF-Adsorption führt. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass keine Hydrolyse des HMFs stattfindet, die das Ergebnis negativ beeinflussen würde.

In *Abbildung 5-44* ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf für die HMF-Adsorption mit und ohne Lävulinsäure dargestellt.

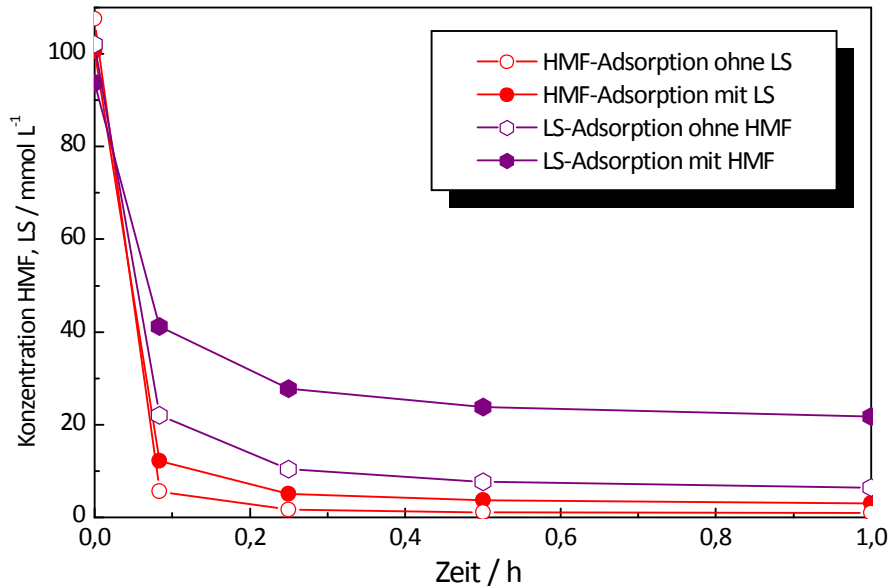


Abbildung 5-44. Vergleich HMF-Adsorption ohne und mit Anwesenheit von Lävulinsäure (LS).

Sofern keine Lävulinsäure in Lösung vorliegt, wird nach einer Stunde Versuchszeit die eingesetzte Menge HMF (ca. 100 mmol L^{-1}) zu 99 % adsorbiert. Lävulinsäure adsorbiert dagegen nur zu ca. 92 % ohne HMF. Liegen HMF und Lävulinsäure im Verhältnis von 1:1 während der Adsorption vor, werden nach einer Stunde Versuchszeit ca. 97 % HMF adsorbiert. Die Lävulinsäure-Adsorption beträgt dabei ca. 76 %. Damit zeigt sich, dass durch Anwesenheit von Lävulinsäure nur etwa 2 % weniger HMF adsorbiert werden. Der Einfluss von HMF auf die Lävulinsäure-Adsorption ist dagegen sehr viel stärker. Es werden ca. 16 % weniger Lävulinsäure bei Anwesenheit von HMF adsorbiert. Dies deutet einerseits auf z. T. gleiche Adsorptionsstellen von HMF und Lävulinsäure auf der Aktivkohle hin und andererseits auf eine höhere Selektivität der Aktivkohle zu HMF. Der Separationsfaktor a für die konkurrierende Adsorption von HMF und Lävulinsäure beträgt 10 und zeigt damit die höhere Selektivität der Aktivkohle zu HMF auf.

Bei einem Vergleich der Adsorption von Lävulinsäure bei Raumtemperatur und bei 80°C zeigt sich, unter Vernachlässigung der geringen parallelen Adsorption von Ameisensäure bei 80°C , dass mit Erhöhung der Temperatur weniger Lävulinsäure adsorbiert wird. Da die Aktivkohle eine höhere Selektivität zu HMF besitzt wird angenommen, dass die in *Kapitel 5.3.3.2* beobachtete geringere Adsorption von HMF bei Erhöhung der Temperatur weniger durch den Einfluss einer möglichen konkurrieren-

den Adsorption von Ameisen- oder Lävulinsäure, sondern vornehmlich durch den beschriebenen Temperatureinfluss auf die Adsorption bedingt ist.

5.3.3.4 Einfluss der HMF-Konzentration

Im Folgenden wurde der Einfluss der HMF-Konzentration im Bereich von 100 mmol L^{-1} bis 1000 mmol L^{-1} HMF (entspricht ca. 14 g L^{-1} bis 126 g L^{-1}) auf die Adsorption für die Darstellung der Adsorptionsisothermen bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} = 0$) untersucht. VINKE und VAN BEKKUM [130] stellten ebenfalls Adsorptionsisothermen für die Adsorption von HMF an eine Aktivkohle mit der Bezeichnung *Norit ROX 0.8* dar. Sie verwendeten jedoch deutlich niedrigere HMF-Konzentrationen (ca. 16 mmol L^{-1} bis 159 mmol L^{-1}). Da es sinnvoll ist, hohe Fructose- bzw. Saccharose-Konzentrationen in einem technischen Prozess zu verwenden, ist es zweckmäßig, den hier gewählten Untersuchungsbereich für die HMF-Konzentration zu verwenden. Die Untersuchung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, um eine den Versuch beeinflussenden Hydrolyse des HMFs zu vermeiden.

In *Abbildung 5-45* ist der Konzentrationsverlauf von HMF bei der Adsorption sowie die Adsorptionsisotherme für die Adsorption von HMF an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 dargestellt. Die *Endkonzentration HMF* ist diejenige Konzentration, die nach Adsorption von HMF in Lösung über HPLC detektiert wurde.

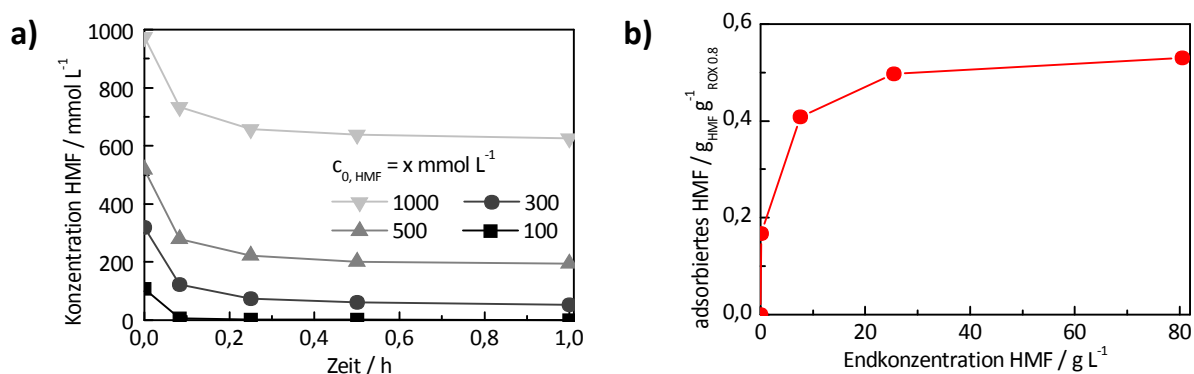


Abbildung 5-45. a) Konzentrations-Zeit-Verlauf der Adsorption für 100 mmol L^{-1} bis 1000 mmol L^{-1} HMF, b) Adsorptionsisotherme der Adsorption von HMF an die Aktivkohle Norit ROX 0.8, 25 mL 1 M HCl, 14–126 g L⁻¹ HMF, 2 g ROX 0.8, Raumtemperatur.

Aus dem Konzentrationsverlauf von HMF bei der Adsorption (*Abbildung 5-45a*) zeigt sich eine sehr schnelle Adsorption von HMF unabhängig von der Startkonzentration. Bereits nach nur 15 Minuten ändert sich die Konzentration von HMF in der Lösung für die jeweilige Startkonzentration quasi nicht mehr, so dass die Adsorption als vollständig beschrieben werden kann. Die aus der Konzentrationsdifferenz von HMF ($c_{0, \text{HMF}} - c_{\text{End}, \text{HMF}}$) und der Endkonzentration in Lösung ermittelte Adsorptionsisotherme

(Abbildung 5-45b) zeigt, dass bereits bei niedrigen HMF-Konzentrationen (ca. 14 g L^{-1}) Beladungen von $0,17 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}_{\text{ROX 0.8}}^{-1}$ erreicht werden. Ähnliche Beladungskapazitäten wurden von VINKE und VAN BEKKUM [130] für niedrige HMF-Konzentrationen beschrieben und deuten auf eine starke Adsorption von HMF auf der Aktivkohle hin. Bei zunehmender HMF Konzentration strebt die Adsorption einem Sättigungswert entgegen. Dieser liegt bei einer Beladung von ca. $0,5 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}_{\text{ROX 0.8}}^{-1}$.

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden die bei der Adsorption ermittelten Beladungen mittels nicht-linearer Regression in OriginPro nach den Modellen von FREUNDLICH und LANGMUIR sowie aus dem durch Kombination dieser Modelle erhaltbaren SIPS-Modell ausgewertet. In *Abbildung 5-46* ist die Anpassung der Adsorptionsdaten mit der jeweiligen Isotherme dargestellt.

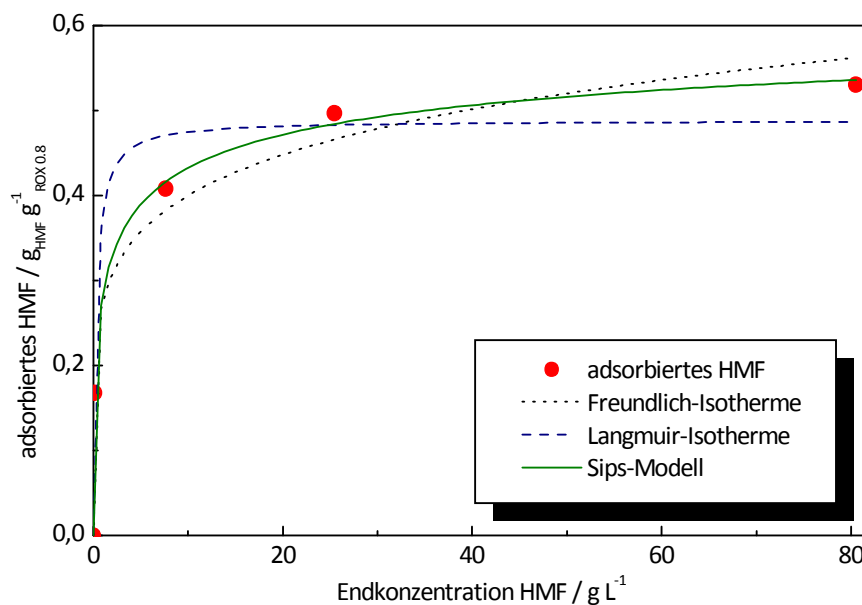


Abbildung 5-46. Anpassung der Adsorptionsdaten mit den Adsorptions-Modellen nach FREUNDLICH, LANGMUIR und SIPS.

Die nicht-lineare Regression nach FREUNDLICH zeigt im Bereich geringer HMF-Konzentrationen ($< 500 \text{ mmol L}^{-1}$ HMF) eine sehr gute Annäherung. Mit zunehmender HMF-Konzentration streben die Adsorptionsdaten einem maximalen Wert der Beladung entgegen. Da die rein empirische FREUNDLICH-Gleichung die Endlichkeit der aktiven Zentren nicht berücksichtigt, steigt die Isotherme bei hohen Konzentrationen ($> 500 \text{ mmol L}^{-1}$ HMF) weiter an. LANGMUIR berücksichtigt hingegen eine maximale Beladung, so dass im Bereich hoher HMF-Konzentrationen eine gute Anpassung erhalten wird. Die beste Annäherung an den gesamten Adsorptionsbereich liefert jedoch das SIPS-Modell, eine Kombination aus FREUNDLICH- und LANGMUIR-Isotherme. In

Tabelle 5-7 sind die aus der jeweiligen nicht-linearen Regression ermittelten Parameter der Isothermen dargestellt.

Tabelle 5-7. Ermittelte Parameter der Adsorptionsmodelle FREUNDLICH, LANGMUIR und SIPS für die Adsorption von HMF an die Aktivkohle ROX 0.8.

Modell*	Parameter
FREUNDLICH	$K_F = 0,27 \text{ L g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ $n_F = 0,16$
LANGMUIR	$K_L = 3,49 \text{ L g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ $X_{\max} = 0,49 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$
SIPS	$K_{F,L} = 0,77 \text{ L g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ $n_{F,L} = 0,41$ $X_{\max} = 0,65 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$

* Die Gleichungen sind in Kapitel 3.3.3.1 beschrieben.

Die Koeffizienten der einzelnen Isothermen (K_F , K_L , $K_{F,L}$), die die Affinität (Bindungsstärke) von HMF zur Oberfläche der Aktivkohle beschreiben, sind verschieden voneinander. Nach FREUNDLICH ergibt sich für den Bereich niedriger HMF-Konzentrationen eine geringe Affinität (K_F klein). Da $n_F < 1$ sinkt die Bindungsstärke zwischen HMF und der Aktivkohle mit zunehmender HMF-Konzentration. Im Bereich hoher HMF-Konzentrationen ergibt sich nach LANGMUIR dagegen eine sehr hohe Affinität von HMF zur Aktivkohle. Die maximale Beladung beträgt nach LANGMUIR $0,49 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$. Das SIPS-Modell, welches die beste Anpassung an die ermittelten Adsorptionsdaten liefert, zeigt hingegen eine höhere maximale Beladung von $0,65 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$. Der Koeffizient $K_{F,L}$ und der Parameter $n_{F,L}$ deuten mit zunehmender Konzentration auf eine abnehmende Bindungsstärke hin, die aufgrund einer monomolekularen Bedeckung, deren maximale Kapazität bei $0,65 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ erreicht wird, der Aktivkohle mit HMF folgt.

Solange die Adsorption von HMF auf der Aktivkohle noch keinem maximalen Wert entgegen strebt, reicht zur Beschreibung des Adsorptionsverlaufs die mathematisch einfachere FREUNDLICH-Gleichung. Zur Beschreibung des gesamten Adsorptionsverlaufs ist das SIPS-Modell am besten geeignet.

5.3.3.5 Adsorption von Fructose und Glucose

Bei Durchführung der Adsorption unter In-situ-Bedingungen ist es denkbar, dass auch Fructose und Glucose als Hydrolyseprodukte der Saccharose an die Aktivkohle adsorbieren. Dies könnte die Adsorption von HMF limitieren. Im Folgenden wurde daher

die Adsorption von Fructose und Glucose sowie deren Adsorption unter Konkurrenz mit HMF an die Aktivkohle ROX 0.8 untersucht.

In *Abbildung 5-47* ist der Konzentrationsverlauf von Fructose und HMF bei nicht-konkurrierender und konkurrierender Adsorption an die Aktivkohle dargestellt.

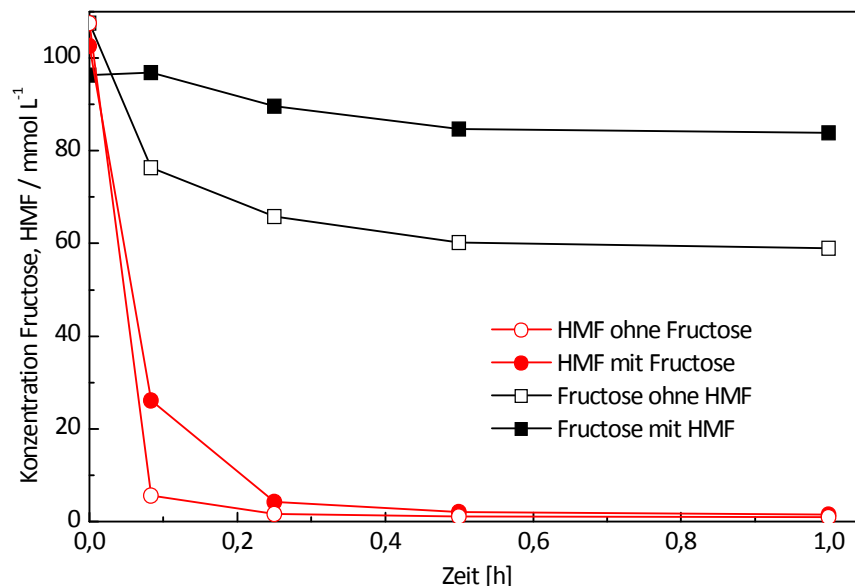


Abbildung 5-47. Nicht-konkurrierende und konkurrierende Adsorption von HMF und Fructose an die Aktivkohle ROX 0.8, 25 mL 1 M HCl (pH = 0), 100 mmol L⁻¹ HMF, Fructose, 2 g ROX 0.8, Raumtemperatur.

Aus *Abbildung 5-47* ist ersichtlich, dass die Adsorption der Fructose etwas langsamer verläuft als die Adsorption von HMF. Erst nach 30 Minuten wird ein konstanter Wert der Konzentration erhalten, während bei HMF bereits nach 15 Minuten die Konzentration einen konstanten Wert annimmt. Die Porenstruktur der Aktivkohle könnte vermutlich zu Diffusionsproblemen der Fructose führen, deren Molekülgröße mit 0,85 nm deutlich größer ist als von HMF (0,59 nm) [202]. Nach 30 Minuten werden ca. 44 % der eingesetzten Fructose adsorbiert. Die HMF-Adsorption ist demgegenüber fast vollständig. Die unterschiedliche Menge adsorbierter Substanz könnte Ursache verschiedener Polaritäten sein, die zu stärkeren und weniger starken Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Aktivkohle führen.

Unter konkurrierenden Bedingungen wird deutlich weniger Fructose auf der Aktivkohle adsorbiert (ca. 12 %), was an dem nur schwach abfallenden Konzentrations-Zeit-Verlauf ersichtlich ist. Demgegenüber ist die Adsorption von HMF nur wenig beeinflusst durch die Anwesenheit von Fructose. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf der HMF-Kurven unterscheidet sich lediglich in einer geringeren Anfangsadsorption (nach 5 Minuten) bei konkurrierender Fructose-Adsorption. Dies deutet auf eine höhere

Selektivität der Aktivkohle zu HMF gegenüber Fructose hin. Der nach *Gleichung 4-12* berechnete Separationsfaktor beträgt 469 und bestätigt die höhere Selektivität der Aktivkohle zu HMF gegenüber Fructose.

In *Abbildung 5-48* ist der Konzentrationsverlauf von Glucose und HMF bei nicht-konkurrierender und konkurrierender Adsorption an die Aktivkohle dargestellt.

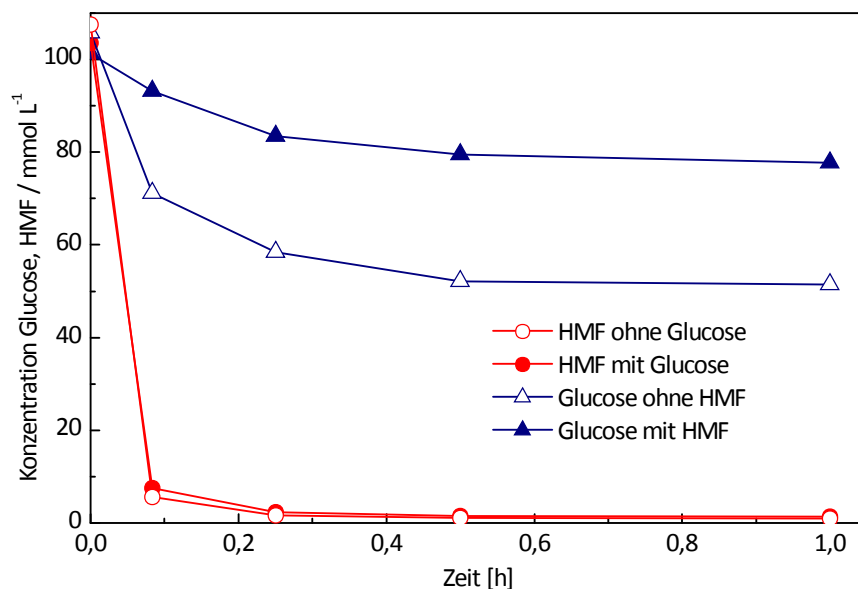


Abbildung 5-48. Nicht-konkurrierende und konkurrierende Adsorption von HMF und Glucose an die Aktivkohle ROX 0.8, 25 mL 1 M HCl (pH = 0), 100 mmol L⁻¹ HMF, Glucose, 2 g Norit® ROX 0.8, Raumtemperatur.

Aus *Abbildung 5-48* ist ersichtlich, dass die Adsorption der Glucose ebenfalls langsamer erfolgt als die HMF-Adsorption und dass sie wie bei Fructose nach ca. 30 Minuten abgeschlossen ist, was an dem stabilen Konzentrations-Zeit-Verlauf zwischen 30 Minuten und einer Stunde zu erkennen ist. Ähnlich wie bei Fructose könnten Diffusionsprobleme aufgrund der Molekülgröße von Glucose (ca. 0,86 nm [203]) und der Porenbeschaffenheit der Aktivkohle zu der im Vergleich zu HMF langsameren Adsorption führen. Nach 30 Minuten wird etwa die Hälfte der vorliegenden Glucose bei nicht-konkurrierender Adsorption adsorbiert. Damit hat die Glucose eine höhere Affinität zur Aktivkohle als Fructose. Der Separationsfaktor α von 275 bestätigt dies. Polaritätsunterschiede, aufgrund einer wahrscheinlich unterschiedlichen Konfiguration von Glucose und Fructose (6-Ring; 5-Ring), könnten zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der Aktivkohleoberfläche führen, die zu der vergleichsweise höheren Adsorption von Glucose gegenüber Fructose führen.

Aus *Abbildung 5-48* ist weiterhin ersichtlich, dass unter konkurrierenden Bedingungen nur ca. 22 % der vorliegenden Glucose adsorbiert werden. Die Adsorption von

HMF ist dagegen überraschend unbeeinflusst durch die Anwesenheit von Glucose und zeigt eine vollständige Selektivität der Aktivkohle zu HMF im Gemisch von HMF und Glucose. Die geringere Adsorption der Glucose unter konkurrierenden Bedingungen im Vergleich zu nicht-konkurrierenden Bedingungen weist auf gleiche Adsorptionsstellen von HMF und Glucose auf der Aktivkohle hin.

5.3.4 Desorption von HMF

Für die Desorption von HMF von der Aktivkohle kommen zwei mögliche Desorptionsvarianten in Frage: die Desorption durch pH-Wert-Verschiebung und die Extraktion mit Lösungsmitteln (Verdrängungs-Desorption). Denkbar wäre auch, dass die Desorption bei erhöhter Temperatur in gleichem Reaktionsmedium durchgeführt werden kann. Da HMF jedoch bei erhöhter Temperatur eine erhöhte Zersetzungsneigung hat, wurden nur die oben genannten Desorptionsvarianten untersucht.

5.3.4.1 Desorption durch pH-Wert-Verschiebung

Die Desorption durch pH-Wert-Verschiebung, d. h. für diese Arbeit desorbieren unter wässrig-alkalischen Bedingungen, hätte den Vorteil, dass für den Gesamtprozess nur Wasser und keine organischen Lösungsmittel verwendet werden müssten. Weiterhin könnte im Folgenden unter den alkalischen Bedingungen eine unmittelbare Oxidation von HMF zu FDCA mit einem geeigneten Katalysator durchgeführt werden [158]. Die Desorption von HMF von Aktivkohle unter wässrig-alkalischen Bedingungen wurde bislang noch nicht untersucht.

Im Vorfeld wurde die Stabilität von HMF unter alkalischen Bedingungen (pH = 8 bis pH = 13) untersucht. In *Tabelle 5-8* sind die HMF-Mengen in der Lösung zu Beginn und nach 25 h dargestellt. Es erfolgte die Angabe von HMF in mmol, da das zu Beginn eingesetzte Volumen Wasser (50 mL) während des Versuchszeitraums durch nachträgliche Zugabe größerer Volumen an NaOH-Lösung stark verändert wurde (z. B. bei pH = 13: $V_{\text{Start}} = 50 \text{ mL}$ und $V_{\text{End}} = 70 \text{ mL}$).

Tabelle 5-8. HMF-Stabilität unter wässrig-basischen Bedingungen bei Raumtemperatur, 100 mmol L^{-1} HMF, 50 mL deion. Wasser, pH-Einstellung über $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ und 1 mol L^{-1} NaOH.

Zeit / h		pH-Wert*				
0	8,5	9,0	9,9	11,0	12,0	13,0
25	7,2	7,4	7,8	8,9	10,5	12,7
Zeit / h		HMF / mmol				
0	5	5	5	5	5	6

Zeit / h		HMF / mmol				
25	6	6	6	6	5	2

*Die bei $t = 0$ eingestellten pH-Werte mussten über den Versuchszeitraum angepasst werden. Die entsprechend zugegebenen Volumina an NaOH sind im Experimentellen Teil (Tabelle 4-12) beschrieben.

Es zeigt sich, dass sich im pH-Bereich von $\text{pH} = 8$ bis $\text{pH} = 12$ die HMF-Mengen innerhalb von 25 h Versuchszeit nicht signifikant ändern. Die geringen Unterschiede lassen sich durch Ungenauigkeiten bei der pH-Anpassung sowie durch zwischenzeitliche Probenentnahme und Verdunstung (nicht abgeschlossenes Reaktionsgefäß) erklären. Ungewöhnlich erscheinen jedoch die nach 25 h gemessenen pH-Werte der zuvor eingestellten und innerhalb des Beobachtungszeitraumes korrigierten pH-Werte für den pH-Bereich von $\text{pH} = 8$ bis $\text{pH} = 12$. Die Änderungen deuten auf einen Verlust an OH^- -Ionen hin, der vermutlich durch eine Säure-Base-Reaktion mit HMF hervorgerufen wird. Da für den Bereich von $\text{pH} = 8$ bis $\text{pH} = 10$ ähnliche pH-Endwerte erhalten wurden, deutet dies auf eine Art Pufferwirkung von HMF in diesem pH-Bereich hin. Da keine signifikante Änderung in der HMF-Menge in diesem pH-Bereich vorliegt und auch keine Hydrolyseprodukte in der HPLC detektiert wurden, scheint die ablaufende Reaktion vollständig reversibel zu sein. Demgegenüber findet bei einem pH-Wert von 13 ein Abbau von HMF statt. Bei der HPLC-Analyse wurde Ameisensäure als Hydrolyseprodukt identifiziert. Ungewöhnlich ist, dass keine Lävulinsäure detektiert wurde. Entweder wird unter alkalischen Bedingungen bei der Hydrolyse keine Lävulinsäure gebildet oder diese reagiert sehr schnell zu Verbindungen, die nicht qualitativ erfasst wurden.

NILVEBRANT et al. [204] beschrieben ebenfalls den Abbau von HMF unter zunehmend alkalischen Bedingungen und unter zunehmenden Temperaturen unter Bildung von Ameisensäure und vermutlich phenolischen Substanzen. Sie erhielten keinen Anstieg in der Lävulinsäure-Konzentration. Unter alkalischen Bedingungen zeigten sie, dass Lävulinsäure unabhängig von der Temperatur stabil ist. Das heißt, dass die nicht-Detektion von Lävulinsäure in den durchgeführten Experimenten nicht ungewöhnlich ist, und dass HMF im alkalischen pH-Bereich unter Bildung von Ameisensäure und anderen Verbindungen hydrolysiert.

Aufgrund des HMF-Abbaus bei stark alkalischen Bedingungen ($\text{pH} = 13$) wurde die Desorption bei einem pH-Wert von 10 und im Neutralen bei Raumtemperatur durchgeführt. In *Tabelle 5-9* sind die prozentualen Mengen desorbierten HMFs für die pH-Werte 7 und 10 dargestellt.

Tabelle 5-9. Desorption von HMF von der Aktivkohle Norit® ROX 0.8 in Wasser bei pH = 7 und pH = 10, 50 mL deion. H₂O, 1 g mit HMF beladene Aktivkohle (ca. 0,4 g_{HMF} g⁻¹_{ROX 0.8}), Raumtemperatur.

pH / -	Desorption / %	
	15 min	2 h
7	15	18
10	16	18

Aus *Tabelle 5-9* ist ersichtlich, dass bei pH = 7 und bei pH = 10 nur eine sehr geringe Desorption von HMF bei Raumtemperatur stattfindet. Es ist denkbar, dass die Adsorption von HMF über den gesamten pH-Bereich unabhängig ist. Dadurch ließe es sich nur schlecht mit einem basischen Desorptionsmittel desorbieren.

Es wurde untersucht, ob bei thermischer Einwirkung eine Desorption von HMF im Alkalischen stattfindet. Bei 80 °C zeigte sich jedoch eine schnelle Hydrolyse von HMF, d. h. HMF wird zwar unter den alkalischen Bedingungen desorbiert, durch das alkalische Milieu jedoch sehr schnell zersetzt. NILVEBRANT et al. [204] zeigten ebenfalls, dass bei Temperaturerhöhung ein vermehrter Abbau des HMFs unter alkalischen Bedingungen stattfindet.

5.3.4.2 Desorption durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln

Da die Desorption durch pH-Wert-Änderung nicht für die HMF-Desorption von der verwendeten Aktivkohle geeignet ist, wurde im Folgenden die Desorption durch Extraktion mit Lösungsmitteln im Batch-Betrieb untersucht. Als Lösungsmittel wurden Aceton und Ethanol eingesetzt. In der Literatur befindet sich keine Beschreibung für die Desorption von HMF mittels Aceton von der Aktivkohle Norit® ROX 0.8. Eine Desorption mit Ethanol wurde in einem Extraktionsverfahren auch von VINKE und VAN BEKKUM [130] durchgeführt.

Die Desorptionsversuche wurden mit verschiedenen Volumen Aceton und Ethanol im Bereich von 10 mL bis 75 mL durchgeführt. In *Abbildung 5-49* sind die desorbierten HMF-Mengen in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Lösungsmittelvolumens dargestellt.

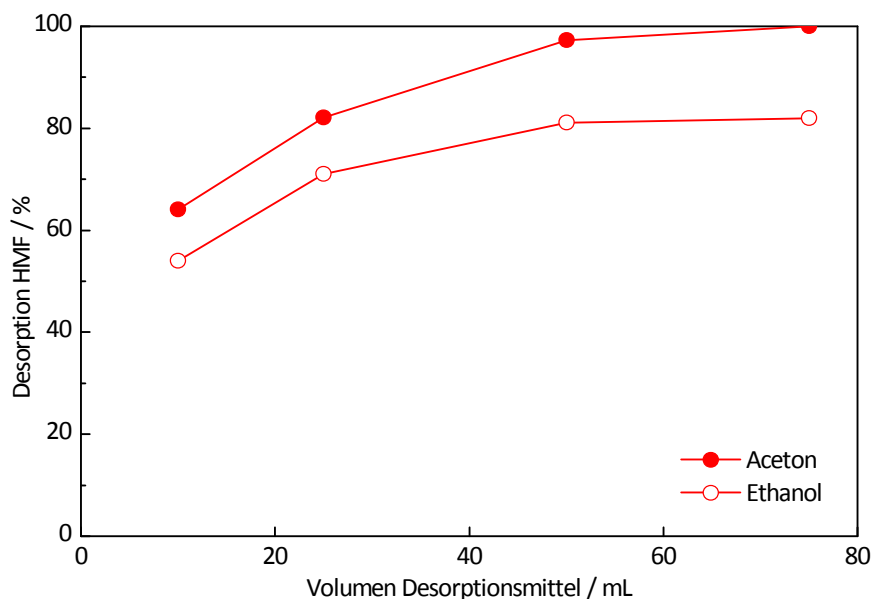


Abbildung 5-49. Desorption von HMF mit unterschiedlichen Volumen an Aceton und Ethanol, 1 g ROX 0.8 beladen mit HMF (Beladung ca. $0,4 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$), 10 - 75 mL Lösungsmittel, Raumtemperatur.

Nach *Abbildung 5-49* wird bei Raumtemperatur mit Aceton als Desorptionsmittel unabhängig vom Lösungsmittelvolumen deutlich mehr HMF desorbiert als mit Ethanol. In Abhängigkeit des Lösungsmittelvolumens liegt der Unterschied zwischen 10 % (10–25 mL) und 20 % (50–75 mL). Dies deutet auf eine höhere Verdrängungsstärke von Aceton gegenüber Ethanol, aufgrund der geringeren Polarität von Aceton im Vergleich zu Ethanol, hin. Durch die geringere Polarität ist Aceton geeigneter zur Wechselwirkung mit der unpolaren Oberfläche der Aktivkohle im Vergleich zu Ethanol. Des Weiteren wäre es denkbar, dass HMF in Aceton löslicher ist als in Ethanol.

Weiterhin ist in *Abbildung 5-49* ersichtlich, dass von 10 mL bis 50 mL Lösungsmittelvolumen die Desorptionsmenge signifikant ansteigt. Darüber hinaus wird nur noch geringfügig mehr HMF desorbiert. Mit nur 50 mL Aceton kann HMF fast vollständig (zu 97 %) von der Aktivkohle entfernt werden. Dagegen werden nur ca. 81 % HMF mit 50 mL Ethanol desorbiert.

Da beide Lösungsmittel gut in Wasser löslich sind und Bindungs-Cluster mit Wasser (Wasser war Lösungsmittel bei der vorherigen Adsorption) eingehen [119], welches sich noch in den Poren befindet, ist es vorstellbar, dass eine geringe Menge Desorptionsmittel nicht ausreicht um das gesamte auf der Oberfläche adsorbierte HMF zu desorbieren, da ein Teil des Lösungsmittels mit dem vorhandenen Wasser Cluster bildet. Die Cluster können aufgrund ihrer Größe dann nicht so weit in die Mikroporen eindringen, um das dort adsorbierte HMF zu desorbieren. Bei größerer Menge an Lösungsmittel sind genügend *freie* Lösungsmittelmoleküle vorhanden, die das HMF in den Mikroporen desorbieren können. Da die desorbierte HMF-Menge mit Aceton

größer ist als mit Ethanol, wird vermutet, dass mit Ethanol eine vermehrte Cluster-Bildung mit dem Poren-Wasser stattfindet. Weiterhin denkbar ist, dass aufgrund der größeren Molekülgröße von Ethanol (0,446 nm [205]) im Vergleich zu Aceton (0,308 nm [206]) dieses nicht weit genug in das Porensystem der Aktivkohle eindringen kann, um das dort adsorbierte HMF zu desorbieren.

Es wurde im Folgenden untersucht, ob bei einer Temperaturerhöhung, die zu einer Schwächung der Ethanol-Wasser-Bindung führen sollte, mehr HMF mit Ethanol desorbiert werden kann. Eine Erhöhung der Desorptionstemperatur auf 50 °C zeigte eine Desorptionsmenge von 85 % HMF für die Desorption mit 50 mL Ethanol. Damit ergibt sich nur eine sehr geringe Änderung in der desorbierten HMF-Menge im Vergleich zum Versuch bei Raumtemperatur. Die Temperaturerhöhung könnte zu einer geringfügigen Verringerung der Ethanol-Wasser-Cluster geführt haben, wodurch mehr *freies* Ethanol für die Desorption von HMF zur Verfügung stand. Demgegenüber steht jedoch immer noch die Molekülgröße von Ethanol, die vermutlich bewirkt, dass Ethanol nicht in das gesamte Porensystem der Aktivkohle eindringen kann.

In dieser Arbeit konnte HMF bereits bei Raumtemperatur mit dem niedrig siedenden Lösungsmittel Aceton vollständig von der verwendeten Aktivkohle desorbiert werden. Damit zeigt sich ein Vorteil gegenüber dem Verfahren von VINKE und VAN BEKKUM [130], die die HMF-Desorption mit Ethanol und Ethanol-Lösungsmittelgemischen in einem Extraktionsverfahren bei 60 °C untersuchten und nur 90 % des adsorbierten HMFs zurückgewonnen haben.

5.3.4.3 Einfluss der verwendeten Aceton-Menge bei der Desorption

In Kapitel 5.3.4.2 zeigte sich, dass bereits mit nur 10 mL Aceton ca. 64 % des auf der Aktivkohle adsorbierten HMFs desorbiert werden können. Es ist es demnach vorstellbar, dass bei zweifacher Durchführung der Desorption mit jeweils 10 mL Aceton HMF vollständig von der Aktivkohle desorbiert werden kann. Dies würde zu einem vorteilhaften geringeren Einsatz von Lösungsmittel für die Desorption führen.

In *Abbildung 5-50* ist die desorbierte HMF-Menge in Abhängigkeit der Anzahl an Desorptionsversuchen mit jeweils 10 mL Aceton dargestellt.

Aus *Abbildung 5-50* geht hervor, dass bei zweifacher Durchführung der Desorption mit jeweils 10 mL Aceton nur ca. 87 % des auf der Aktivkohle adsorbierten HMFs desorbiert wurden. Dies ist entgegen der vorherigen Annahme, dass bei zweifacher Durchführung der Desorption mit je 10 mL Aceton eine vollständige HMF-Desorption erhalten werden könnte, da mit einmalig 10 mL bereits ca. 64 % HMF desorbiert werden. Erst bei viermaliger Durchführung der Desorption mit je 10 mL Aceton zeigt sich

eine vergleichbare hohe Rückgewinnung des adsorbierten HMFs wie mit einmalig 50 mL Aceton.

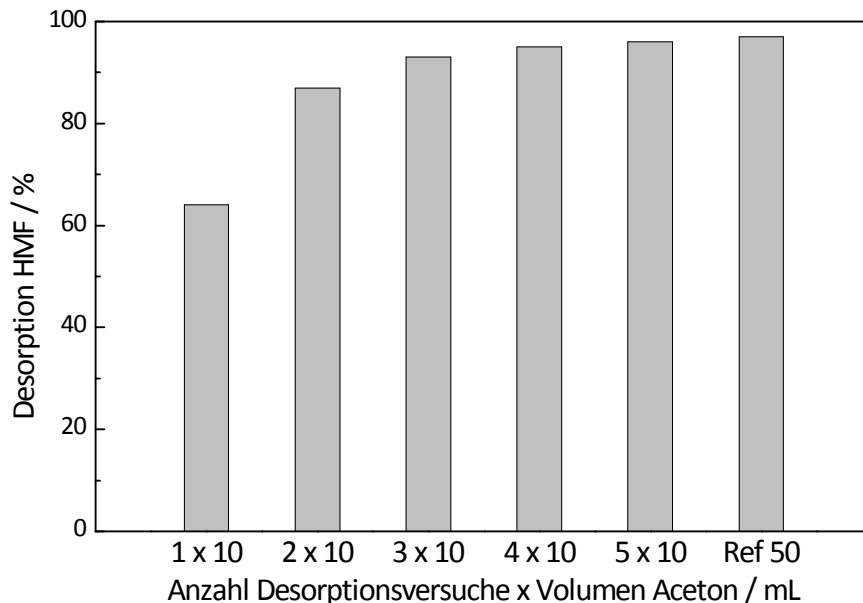


Abbildung 5-50. Abhängigkeit der desorbierten HMF-Menge von der Anzahl der Durchführungen und der jeweiligen Aceton-Menge, 1 g Norit® ROX 0.8 beladen mit HMF (Beladung ca. $0,4 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$), Raumtemperatur.

Das Ergebnis dieser Untersuchung des Einflusses der Aceton-Menge könnte auf die bereits in Kapitel 5.3.4.2 diskutierte Cluster-Bildung von Aceton mit Wasser zurückzuführen sein.

Bei der ersten Desorption mit 10 mL Aceton werden nur die oberflächlich adsorbierten HMF-Moleküle desorbiert. Durch die Cluster-Bildung von Aceton mit Wasser ist kein *freies* Aceton vorhanden, welches das HMF aus den Mikroporen desorbieren kann. Bei der zweiten Desorption mit frischem wasserfreien Aceton kann das *freie* Aceton tiefer in das Porensystem eindringen und das dort adsorbierte HMF desorbieren, da bei der ersten Desorption ein Teil der Aceton-Moleküle ein Teil des Porenwassers entfernt hat. Die addierte desorbierte HMF-Menge zur ersten Desorption entspräche somit der HMF-Menge, die sich in einem definierten Porengefüge befindet. Solange noch Porenwasser vorhanden ist, bilden sich erneut Aceton-Wasser-Cluster. Ist das Porenwasser entfernt, wird HMF vollständig mit Aceton desorbiert.

Vor der HMF-Desorption könnte sich als technischer Schritt die Trocknung der Aktivkohle eignen, damit das gesamte Wasser entfernt ist und anschließend mit nur geringen Mengen Aceton das HMF vollständig desorbiert wird.

5.3.4.4 Langzeitversuch der Adsorption/Desorption

Für einen technischen Einsatz der Aktivkohle muss diese mehrfach einsetzbar sein. Es wurde daher ein Versuch mit mehrfacher Adsorption und Desorption von HMF an die Aktivkohle ROX 0.8 durchgeführt, um das Langzeitverhalten festzustellen. Insgesamt wurden Adsorption und Desorption je dreimal hintereinander ausgeführt. Für die Desorption wurde immer dieselbe Acetonlösung verwendet. *Abbildung 5-51* zeigt die HMF-Mengen bei dem jeweiligen Adsorptions- bzw. Desorptionsschritt sowie die aus diesen aufsummierte adsorbierte und desorbierte HMF-Menge.

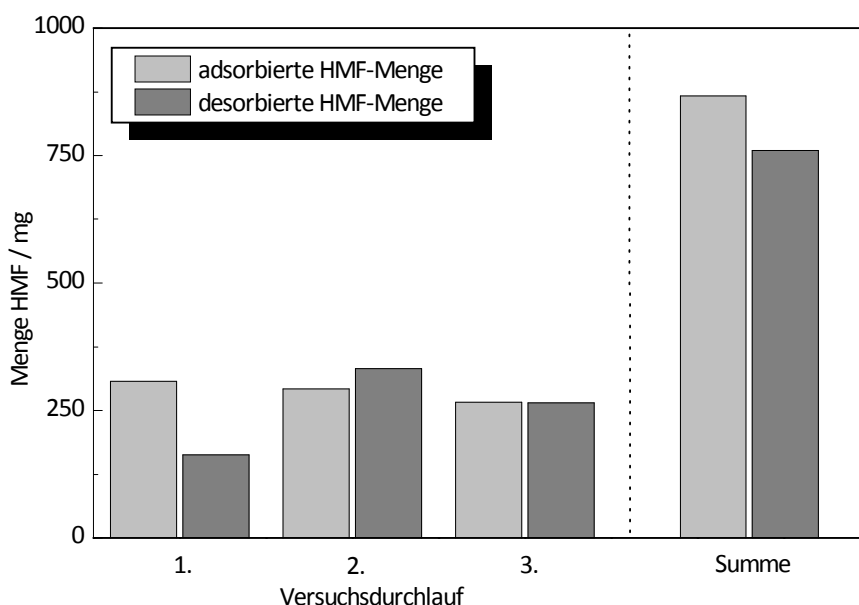


Abbildung 5-51. Mehrfache Adsorption und Desorption von HMF an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8, Adsorption: je 100 mmol L⁻¹ HMF, 25 mL Wasser, 1 g ROX 0.8, Desorption: 50 mL Aceton.

Aus *Abbildung 5-51* geht hervor, dass nach dreifacher Durchführung von Adsorption und Desorption 88 % der insgesamt adsorbierten HMF-Menge durch Desorption zurück gewonnen wird. Etwas ungewöhnlich erscheint jedoch die erstmalige Desorption mit Aceton. Da bei den zuvor durchgeführten Versuchen zur Desorption mit Aceton bei ähnlicher HMF-Adsorptionsmenge und Aceton-Desorptionsvolumen eine fast vollständige Desorption erfolgte, wurde davon ausgegangen, dass dies für den vorliegenden Versuch ebenfalls zutrifft. Erst beim zweiten und dritten Durchlauf erfolgte vollständige Desorption des zuvor adsorbierten HMFs. Die geringere Desorptionsmenge beim ersten Durchlauf könnte daher auf Messfehler zurückgeführt werden. Denkbar wäre jedoch auch, dass die verwendete Säule nicht trocken genug gewesen ist. Dadurch hätten sich, wie bereits beschrieben, Aceton-Wasser-Cluster gebildet, die störend auf die Desorption von HMF mit Aceton einwirken. Insgesamt zeigt sich aber,

dass die Aktivkohle ein gutes Langzeitverhalten für die HMF-Adsorption und Desorption aufweist.

5.3.4.5 Reproduzierbarkeit der HMF-Adsorption

Bei den Experimenten zur Desorption (vgl. *Kapitel 5.3.4*) wurde vor jedem Desorptionsversuch eine neue Menge Aktivkohle mit HMF beladen. *Abbildung 5-52* zeigt, dass die HMF-Adsorption reproduzierbar ist. Geringe Abweichungen in der Beladung ergeben sich durch die Abweichungen in der HMF-Konzentration in der wässrigen Lösung, wie es in *Abbildung 5-52* zu erkennen ist.

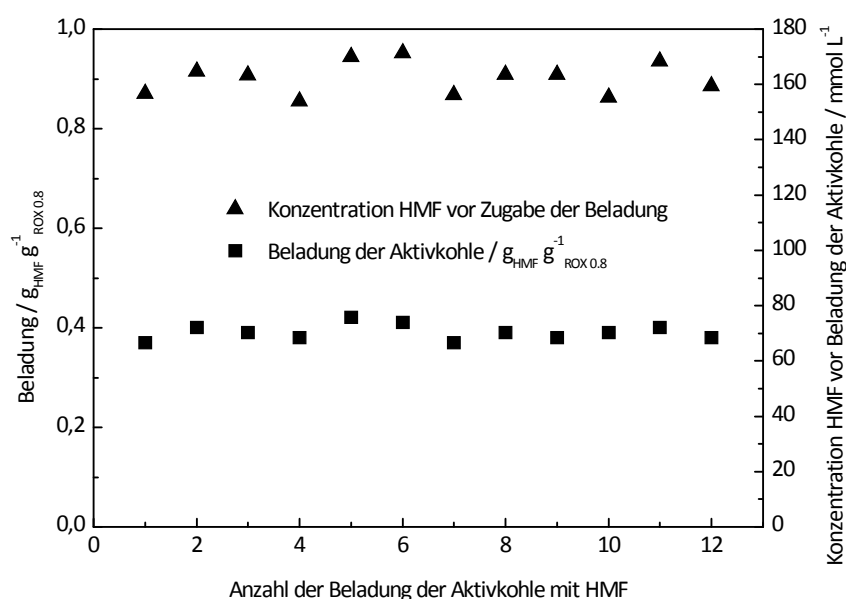


Abbildung 5-52. Reproduzierbarkeit der HMF-Adsorption an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8, 25 mL deion. H_2O , 0,5 g HMF (ca. $160\ mmol\ L^{-1}$), 1 g Norit® ROX 0.8, RT.

Im Folgenden wurde die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 für Untersuchungen zur In-situ-Adsorption von HMF eingesetzt. Es wurden Versuche bei unterschiedlicher Prozessführung (Batch-Betrieb, quasi-kontinuierlicher Betrieb) durchgeführt, um mögliche Vorteile einer bestimmten Reaktionsführung festzustellen.

5.3.5 Batch-Betriebsweise der In-situ-Adsorption

Durch eine In-situ-Adsorption an Aktivkohle soll die HMF-Ausbeute bei Dehydratisierung einer wässrig-sauren Saccharose-Lösung erhöht werden. Die Versuche wurden zunächst im Batch-Betrieb bei $60\ ^\circ C$ mit 20 Gew.-% HCl als Katalysator und Lösungsmittel durchgeführt. Zunächst wurde die Aktivkohle-Menge variiert, um die optimale Menge zu bestimmen.

In *Abbildung 5-53* ist die bei gleichem Fructose-Umsatz bestimmte HMF-Selektivität in Abhängigkeit der eingesetzten Aktivkohlemenge dargestellt. Zur Veranschaulichung wurden analog die Ameisensäure- und Lävulinsäure-Selektivitäten bestimmt.

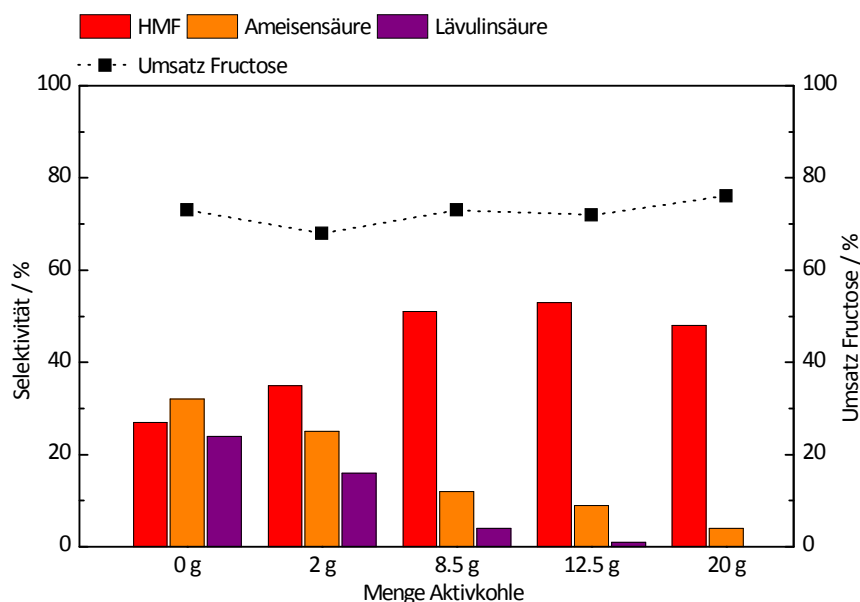


Abbildung 5-53. HMF-Selektivität in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Aktivkohlemenge bei gleichem Umsatz des Fructose-Anteils der eingesetzten Saccharose, $662 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Saccharose, 20 Gew.-% HCl (50 mL), 0–20 g ROX 0.8, 60°C .

In *Abbildung 5-53* ist ersichtlich, dass bei Durchführung der Reaktion ohne Aktivkohle die HMF-Selektivität bei nur 27 % bei 73 % Fructose-Umsatz liegt. Die geringe HMF-Selektivität zeigt sich aufgrund dessen Hydrolyse zu Ameisen- und Lävulinsäure, die ähnliche Selektivitäten aufweisen. Die Durchführung mit nur 2 g Aktivkohle führt bereits zu einer Selektivitätserhöhung von HMF um fast 10 %. Demgegenüber sinken die ermittelten Selektivitäten zu Ameisensäure und Lävulinsäure. Mit 8,5 g Aktivkohle werden sogar > 50 % HMF-Selektivität bei 73 % Fructose-Umsatz erreicht. Diese Aktivkohlemenge entspricht der Menge, die bei einer vollständigen HMF-Ausbeute die Gesamtmenge an HMF adsorbieren könnte. Die maximale Beladung der Aktivkohle wurde in vorherigen Versuchen zu $0,5 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ bestimmt (vgl. *Kapitel 5.3.3.4*). Eine weitere Erhöhung der Aktivkohlemenge zeigt nur noch eine sehr geringe Erhöhung in der HMF-Selektivität, jedoch eine weitere Verringerung der Selektivität zu Ameisen- und Lävulinsäure. Es ist denkbar, dass Nebenreaktionen der Fructose mit der vorliegenden Glucose (Reversionsreaktion) die HMF-Ausbeute (Selektivität) limitieren. Es werden in allen Versuchen etwa 20 % der hydrolysierten Glucose abgebaut. Ein unerwünschter Abbau des Glucose-Teils bei der HMF-Herstellung aus Saccharose wurde auch für die Durchführung der Dehydratisierung in Sulfolan/Wasser und DMSO/Wasser (vgl. *Kapitel 5.1.8.2* und *5.1.8.3*) festgestellt. Würden die 20 % Fructo-

se theoretisch nicht mit Glucose reagieren, so würde bei Einsatz von 8,5 g Aktivkohle der Fructose-Umsatz bei etwa 53 % liegen. Damit läge die HMF-Selektivität bei ca. 70 %.

Erstaunlich ist, dass die HMF-Selektivität bei Durchführung der Reaktion mit In-situ-Adsorption von HMF um nur ca. 10 % geringer ist als bei Durchführung der Reaktion im DMSO-Wasser-Gemisch 80/20 v/v bei annähernd gleichem Fructose-Umsatz (vgl. *Abbildung 5-25*). Da das HMF durch die Adsorption aus der Reaktionslösung entfernt werden kann, hat die Adsorptionsmethode einen Vorteil gegenüber der Reaktion mit DMSO als Lösungsmittel.

Ungewöhnlich erscheint in *Abbildung 5-53* die Differenz zwischen gebildeter Ameisen- und Lävulinsäure, die theoretisch im Verhältnis 1:1 aus der Hydrolyse von HMF entstehen. Einerseits könnte eine schlechte Desorption von Lävulinsäure Ursache sein und andererseits könnte die Lävulinsäure unter den Reaktionsbedingungen schnell weiterreagieren zu nicht qualitativ erfassten Verbindungen. Ein mögliches Folgeprodukt ist dabei α -Angelicalacton, dass durch Dehydratisierung aus Lävulinsäure entsteht [40, 207]. Ein im Anschluss durchgeführter Versuch zur Desorption von Lävulinsäure von der Aktivkohle ROX 0.8 zeigte, dass nur 92 % der zuvor adsorbierten Menge mit Aceton wieder zurück gewonnen werden konnte. Damit zeigt sich, dass bei den Versuchen zur In-situ-Adsorption die im Verhältnis geringe Lävulinsäure-Menge auch durch schlechte Desorption verursacht wird.

Die stark sauren Bedingungen der Reaktion, die durch die 20 Gew.-%ige HCl-Lösung bedingt sind, könnten zu Korrosionsproblemen führen. Im Folgenden wurde daher ein Versuch mit verringerter Katalysatorkonzentration durchgeführt, um dessen Einfluss auf die In-situ-Adsorption sowie HMF-Selektivität und Fructose-Umsatz zu untersuchen. In *Tabelle 5-10* sind die entsprechenden Selektivitäten und Umsätze in Abhängigkeit der HCl-Konzentration dargestellt.

Tabelle 5-10. Einfluss der HCl-Konzentration auf die HMF-Selektivität, die HMF-Ausbeute sowie den Fructose-Umsatz bei der HMF-Bildung unter In-situ-Adsorption an Aktivkohle, 662 mmol L⁻¹ Saccharose, 50 mL HCl (15 Gew.-%ig, 20 Gew.-%ig), 12,5 g ROX 0.8 (ca. 2,1 g_{ROX 0.8} g⁻¹_{Fructose}), 60 °C.

Katalysator/Lösungsmittel	HMF-Ausbeute / %	HMF-Selektivität / %	Fructose-Umsatz / %	Zeit bis Erreichen des Umsatzes / h
20 Gew.-% HCl-Lösung	38	53	72	2
15 Gew.-% HCl-Lösung	36	46	78	7

Aus *Tabelle 5-10* geht hervor, dass bei einer Verringerung der HCl-Konzentration die HMF-Selektivitäten und Fructose-Umsätze annähernd konstant bleiben. Dagegen ändert sich jedoch die Zeit bis zum Erreichen des entsprechenden Fructose-Umsatzes. Bei Verringerung der HCl-Konzentration um nur 5 Gew.-% wird die Reaktionszeit mehr als verdreifacht. Das Ergebnis ist analog zu der Untersuchung des Einflusses der Säurekonzentration bei der Dehydratisierung von Saccharose in DMSO (vgl. *Kapitel 5.2.3*). Eine Verringerung der HCl-Konzentration hat demnach keine Vorteile gegenüber der bisher verwendeten HCl-Konzentration.

VINKE und VAN BEKKUM [130] untersuchten bei der Dehydratisierung einer 250 mmol L^{-1} Fructose-Lösung die In-situ-Adsorption von HMF an eine ROX-Aktivkohle mit HCl als Katalysator. Bei einer Reaktionstemperatur von 90°C erhielten sie nach sieben Stunden Reaktionszeit mit einer $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ HCl-Lösung als Katalysator 60 % HMF-Selektivität bei 72 % Fructose-Umsatz. Das Verhältnis von Aktivkohle zu Fructose lag bei $2,2 \text{ g}_{\text{ROX}} \text{ g}^{-1}_{\text{Fructose}}$. Demgegenüber liegt in den durchgeführten Versuchen mit vergleichbarem Verhältnis der verwendeten Aktivkohle zu der nach Hydrolyse erhaltenen Fructose (ca. $2,1 \text{ g}_{\text{ROX } 0,8} \text{ g}^{-1}_{\text{Fructose}}$, entspricht $12,5 \text{ g}$ Aktivkohle) die HMF-Selektivität bei 53 % bei 72 % Fructose-Umsatz. Ähnliche Ergebnisse werden auch mit nur $1,4 \text{ g}_{\text{ROX } 0,8} \text{ g}^{-1}_{\text{Fructose}}$ (entspricht $8,5 \text{ g}$ Aktivkohle) erhalten (vgl. *Abbildung 5-53*). Die in dieser Arbeit erreichte HMF-Selektivität ist damit nur geringfügig kleiner als bei den Versuchen von VINKE und VAN BEKKUM. Es wurde jedoch auch mit einer 2,6fach höheren Fructose-Konzentration, die sich durch Hydrolyse der eingesetzten Saccharose ergibt und um 30°C geringeren Reaktionstemperatur gearbeitet. Da die Dehydratisierung unabhängig vom Lösungsmittel von der Edukt-Konzentration abhängig ist (vgl. *Kapitel 5.1.6*, *Kapitel 5.2.1*), zeigen sich die Vorteile der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche gegenüber den Ergebnissen von VINKE und VAN BEKKUM. Es wäre denkbar, dass VINKE und VAN BEKKUM eine höhere HMF-Selektivität bei niedrigerer Reaktionstemperatur erhalten hätten, da die Adsorption ein temperaturabhängiges Gleichgewicht darstellt und bei 90°C schlechter verläuft als bei 60°C .

5.3.6 quasi-kontinuierliche Betriebsweise der In-situ-Adsorption

Im Folgenden wurde der Einfluss eines quasi-kontinuierlichen Betriebes bei der Saccharose-Dehydratisierung mit In-situ-Adsorption von HMF auf die HMF-Selektivität untersucht. Die Desorption von HMF wurde sowohl Batchweise im Anschluss an die zweistündige Reaktion und als auch zwischenzeitlich während der Reaktion durchgeführt.

In *Tabelle 5-11* ist vergleichend die HMF-Selektivität und der Fructose-Umsatz bei Batch-Betrieb und im quasi-kontinuierlichen Betrieb dargestellt.

Tabelle 5-11. Vergleich HMF-Selektivität und Fructose-Umsatz der Saccharose-Dehydratisierung mit In-situ-Adsorption von HMF im Batch-Betrieb und im quasi-kontinuierlichen Betrieb, 662 mmol L⁻¹ Saccharose, 200 mL 20 Gew.-% HCl-Lösung, 12,5 g ROX 0.8 (ca. 0,52 g_{ROX 0.8} g⁻¹_{Fructose}), 60 °C, 2h.

Betrieb Reaktion / Desorption	HMF-Selektivität / %	Fructose-Umsatz / %
Quasi-kontinuierlich / Batch	37	62
Quasi-kontinuierlich / quasi-kontinuierlich	34	73
Batch / Batch	39	63

Aus *Tabelle 5-11* geht hervor, dass die HMF-Selektivität und der Fructose-Umsatz bei einer Desorption im Batch-Betrieb unabhängig von der Reaktionsführung ist. Die geringere HMF-Selektivität und der geringere Fructose-Umsatz im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel (*Kapitel 5.3.5*) erhaltenen Ergebnissen ist bedingt durch das geringere Verhältnis von Aktivkohle zu Fructose. Das Verhältnis Aktivkohle zu Fructose lag bei ca. 0,52 g_{ROX 0.8} g⁻¹_{Fructose}. Demgegenüber lag das Verhältnis in *Kapitel 5.3.5* bei 1,4 g_{ROX 0.8} g⁻¹_{Fructose} bzw. 2,1 g_{ROX 0.8} g⁻¹_{Fructose}. VINKE und VAN BEKKUM [130] zeigten ein ähnliches Verhalten bei Verringerung des Aktivkohle/Fructose Verhältnisses.

Weiterhin zeigt sich in *Tabelle 5-11*, dass sich der Versuch mit einer regelmäßigen Desorption von HMF vom quasi-kontinuierlichen Betrieb mit einer an die Reaktion anschließenden Desorption im Batch-Betrieb unterscheidet. Da nur eine *Adsorptionskammer* bei Durchführung des Versuches mit regelmäßiger Desorption verwendet wurde, wurde während der Desorption mit Aceton (dreimal ca. 15 Minuten) das gebildete HMF nicht unmittelbar adsorbiert. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen. Die Nebenprodukte könnten im Folgenden zu einer Verunreinigung der Aktivkohle führen, so dass nicht mehr hinreichend HMF adsorbiert werden kann. Weiterhin wird durch die regelmäßige Desorption die auf der Aktivkohle adsorbierte Fructose aus der Reaktion entfernt und steht somit nicht mehr für die Reaktion zu HMF zur Verfügung. Es wurden ca. 5 % der aus Saccharose hydrolysierten Fructose im Desorptionsmittel detektiert.

5.3.7 Zusammenfassung

Mit Wasser als Lösungsmittel, einer hohen Säurekonzentration von 20 Gew.-% und einer geringen Reaktionstemperatur von 60 °C konnten bei einer hohen Saccharose-Anfangskonzentration von ca. 17 Gew.-% (662 mmol L⁻¹) eine maximale HMF-Selektivität von 33 % bei mittleren Fructose-Umsätzen erhalten werden.

Zur Adsorption von HMF aus wässrig-sauren Lösungen ist die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 besonders geeignet. Die maximale Beladung liegt bei ca. 0,5 g_{HMF} g⁻¹_{Aktivkohle}.

Für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts ist das SIPS-Modell am besten geeignet. Bei geringen HMF-Konzentrationen kann jedoch auch die Beschreibung nach FREUNDLICH verwendet werden. Die Adsorption von HMF zeigt im pH-Bereich von pH = 0 bis pH = 7 keine Abhängigkeit. Es zeigt sich jedoch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen zwischen 60 °C und 80 °C. Fructose, Glucose und Lävulinsäure beeinflussen die HMF-Adsorption nicht signifikant. Dagegen beeinflusst HMF die Adsorption dieser Substanzen. Ameisensäure wird nur wenig auf der Aktivkohle adsorbiert.

Die Desorption von HMF ist bei Desorption durch pH-Änderung im wässrigen Medium (pH = alkalisch) nur wenig erfolgreich. Zudem ist HMF im Alkalischen bei erhöhter Temperatur nicht stabil. Eine vollständige Desorption von HMF kann dagegen mit Aceton als Lösungsmittel erreicht werden. Die Desorptionsmethode mit Aceton ist dabei sowohl hinsichtlich der Desorptionstemperatur als auch hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittelmenge und insbesondere hinsichtlich der vollständigen HMF-Desorption vorteilhafter als das bisherige in der Literatur beschriebene Verfahren. Die Aktivkohle behält ihre Adsorptionskapazität in bis zu drei Durchläufen der Adsorption und Desorption und zeigt damit eine gute Langzeitstabilität.

Durch eine In-situ-Adsorption von HMF an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 kann bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser mit HCl als Katalysator bei 60 °C die Selektivität zu HMF von 27 % auf über 50 % erhöht werden. Der Glucose-Teil der Saccharose wird zu 20 % zu nicht definierten Verbindungen umgesetzt. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen einem Batch-Betrieb und einem quasi-kontinuierlichen Betrieb. Eine Verringerung in der Säurekonzentration verringert die Selektivität zu HMF.

6 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde systematisch die Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan als Lösungsmittel untersucht. Dabei konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Sulfolan ein zum DMSO konkurrierendes Lösungsmittel bei der Dehydratisierung von Fructose zu HMF mit HCl als Katalysator ist.

Unter bislang in der Literatur nur wenig beschriebenen milden Reaktionsbedingungen ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurden innerhalb von nur 30 Minuten Reaktionszeit eine HMF-Ausbeute von 67 % bei vollständigem Fructose-Umsatz in reinem Sulfolan als Lösungsmittel erhalten. In DMSO lag die HMF-Ausbeute unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zwar insgesamt höher bei ca. 80 % bei vollständigem Fructose-Umsatz, jedoch werden zum Erreichen des vollständigen Fructose-Umsatzes in DMSO etwa drei Stunden benötigt. Sulfolan zeigte bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine im Vergleich zu DMSO 10 % höhere HMF-Bildung innerhalb der ersten acht Minuten Reaktionszeit, die auf eine höhere Anfangsbildungsgeschwindigkeit von HMF in Sulfolan schließen lässt. Des Weiteren wurde mit Sulfolan ein sehr viel besseres Ergebnis bei der Untersuchung der Abtrennung von HMF aus dem Lösungsmittel erhalten als mit DMSO. Die HMF-Beladung auf der Aktivkohle Norit® ROX 0.8 lag in Sulfolan als Lösungsmittel bei $0,14\text{ g}_{\text{HMF}}\text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$, während in DMSO als Lösungsmittel eine Beladung von nur $0,08\text{ g}_{\text{HMF}}\text{ g}^{-1}_{\text{ROX 0.8}}$ erhalten. Zusätzlich zeigte sich das untersuchte Adsorptionsverfahren als Vorteilhaft gegenüber dem bisher in der Literatur beschriebenen Extraktionsverfahren. Mit Sulfolan als Lösungsmittel wurde das aus zwei Fructose-Molekülen zu Beginn der Reaktion gebildete Difructoseanhydrid sehr viel schneller wieder abgebaut (ca. $330\text{ mmol L}^{-1}\text{ h}^{-1}$) und zu HMF umgesetzt (HMF-Selektivität ca. 64 %) als in DMSO (ca. $26\text{ mmol L}^{-1}\text{ h}^{-1}$).

Die Untersuchung der Löslichkeit von Fructose in Sulfolan und Sulfolan-Wasser-Gemischen war bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. Hierbei wurde festgestellt, dass sich mit einem Lösungsmittelgemisch aus Sulfolan und Wasser (> 20 Vol.-% Wasser) technische relevante Fructose-Konzentrationen (20 Gew.-% bis 50 Gew.-%) lösen lassen. Durch das Wasser wurde die HMF-Selektivität nicht beeinflusst. Jedoch zeigte sich, dass das Wasser einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion hat und zu längeren Reaktionszeiten führt.

In einer bislang in der Literatur noch nicht beschriebenen kinetischen Untersuchung zur Dehydratisierung von Fructose in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A = 105,7\text{ kJ mol}^{-1}$ für die Fructose-Dehydratisierung ermittelt. Mit DMSO/Wasser 90/10 v/v wurde eine vergleichbare Aktivierungsenergie von

$E_A = 103,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Fructose-Dehydratisierung bestimmt, was auf ähnliche Reaktionsverläufe in den beiden Lösungsmittelsystemen hindeutet.

Die Untersuchung des Einflusses der Fructose-Anfangskonzentration auf die HMF-Selektivität im Bereich von 66 mmol L^{-1} bis 1984 mmol L^{-1} Fructose zeigte, dass nur bei sehr geringen Fructose-Konzentrationen (bis ca. 132 mmol L^{-1}) hohe HMF-Selektivitäten ($> 80 \%$) in Sulfolan/Wasser 90/10 v/v bei hohen Fructose-Umsätzen erhalten werden können. Höhere Fructose-Konzentrationen führen zu einer vermehrten Bildung von Braunprodukten. In DMSO/Wasser 90/10 v/v wurden dagegen bis zu einer Fructose-Anfangskonzentration von ca. 330 mmol L^{-1} HMF-Selektivitäten $> 80 \%$ bei hohen Fructose-Umsätzen erhalten. Jedoch zeigte sich, dass es auch in DMSO/Wasser bei weiterer Erhöhung der Fructose-Anfangskonzentration zu einer vermehrten Bildung von Braunprodukten kommt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Untersuchungen zur Abhängigkeit der HMF-Selektivität von der Edukt-Konzentration.

Bei der Untersuchung der HMF-Herstellung aus der kostengünstigeren Saccharose zeigte sich, dass DMSO das im Vergleich zu Sulfolan bessere Lösungsmittel darstellt, da die durch Hydrolyse der Saccharose gebildete Glucose nahezu stabil bleibt. Daher wurden weitere Untersuchungen zur HMF-Herstellung aus Saccharose zunächst mit DMSO unter weiterhin milden Reaktionsbedingungen ($T = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Bei den Untersuchungen zur HMF-Herstellung aus Saccharose in DMSO als Lösungsmittel wurden Reaktionen unter Variation der Reaktionsparameter (Saccharose-Konzentration, Prozessführung (Batch/Fed-Batch), Säurekonzentration) durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass mit geringen Saccharose-Konzentrationen nahezu quantitative Ausbeuten an HMF bei vollständigem Umsatz des Fructose-Teils unter Erhalt des Glucose-Teils erhalten werden können. Mit einer Fed-Batch-Betriebsweise sollten so unter Zugabe kleiner Saccharose-Portionen höhere HMF-Ausbeuten erhalten werden. Jedoch zeigte sich, dass die Fed-Batch-Betriebsweise und ein einfacher Batch-Betrieb im Vergleich gleiche HMF-Ausbeuten ergeben. Die Verringerung der Protonenkonzentration sollte zu einer geringeren Humin-Bildung führen. Jedoch führte die Untersuchung zu dem Ergebnis, dass durch die Verringerung der Protonenkonzentration auch die Geschwindigkeit der HMF-Bildung beeinträchtigt wird, da die Hydrolysegeschwindigkeit der Saccharose ebenfalls abhängig von der vorliegenden Protonenkonzentration ist.

Im Folgenden wurde die HMF-Herstellung aus Saccharose im Lösungsmittel Wasser untersucht. Bisher werden niedrige Produktselektivitäten in der Literatur beschrieben, da HMF in saurem Wasser zu Lävulin- und Ameisensäure hydrolysiert. Ein In-situ-Adsorptionsverfahren sollte dahingehend untersucht werden, ob höhere HMF-

Selektivitäten durch Abfangen des gebildeten HMFs erreicht werden können und damit ein Vorteil gegenüber den organischen Lösungsmitteln erzielt werden kann. In der Literatur ist bereits ein Verfahren zur HMF-Adsorption beschrieben, bei dem höhere HMF-Selektivitäten in Wasser bei Dehydratisierung einer Fructose-Lösung erreicht wurden. Mit Saccharose als Edukt wurde bislang noch kein In-situ-Adsorptionsverfahren in der Literatur beschrieben.

Es wurde zunächst die Abhängigkeit der HMF-Selektivität von der Saccharose-Anfangskonzentration ohne den Einsatz von Aktivkohle untersucht. Diese Untersuchung ergab eine maximale HMF-Selektivität von 33 % bei mittleren Fructose-Umsätzen für eine Saccharose-Anfangskonzentration von ca. 17 Gew.-% bei 60 °C Reaktionstemperatur. Eine Veränderung der gewählten Säurekonzentration von 20 Gew.-% HCl in Richtung geringerer und höherer HCl-Konzentrationen zeigte in Bezug auf die HMF-Selektivität keine signifikanten Einflüsse. Ein Vergleich der gebildeten HMF-Mengen zu Beginn der Reaktion mit den organischen Lösungsmitteln ergab, dass mit Wasser als Lösungsmittel nur etwa 5 % der gebildeten HMF-Mengen in den organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Daraus ergibt sich eine deutlich geringere Bildungsgeschwindigkeit von HMF in Wasser als Lösungsmittel. Durch die In-situ-Adsorption sollte sich im Folgenden einerseits eine höhere HMF-Selektivität als auch eine höhere HMF-Bildungsgeschwindigkeit, die jedoch aufgrund der HMF-Adsorption nicht beschrieben werden kann, ergeben.

Für die Untersuchung zur In-situ-Adsorption von HMF aus Wasser als Lösungsmittel wurde zunächst ein Screening nach einem geeigneten Adsorptionsmittel durchgeführt. Zur Adsorption von HMF aus wässrig-sauren Lösungen zeigte sich die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 als besonders geeignet. Die maximale HMF-Beladung liegt bei Raumtemperatur erstaunlich hoch bei $0,5 \text{ g}_{\text{HMF}} \text{ g}^{-1}_{\text{Aktivkohle}}$. Die Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsparameter pH-Wert und Temperatur auf die HMF-Adsorption an die Aktivkohle ergab, dass die HMF-Adsorption im pH-Bereich von pH = 0 bis pH = 7 unabhängig ist und im Temperaturbereich von 60 °C und 80 °C nur sehr geringfügig von der Temperatur abhängt. Weiterhin zeigte sich, dass Fructose, Glucose und Lävulinsäure die HMF-Adsorption nicht signifikant beeinflussen. Dagegen beeinflusst HMF die Adsorption dieser Substanzen. Ameisensäure wird nur wenig auf der Aktivkohle adsorbiert.

Vorbereitend zu den Versuchen zur In-situ-Adsorption von HMF aus Wasser als Lösungsmittel wurde noch die Desorption von HMF von der Aktivkohle durch Desorption durch pH-Wert-Verschiebung und durch die Extraktion mit Lösungsmitteln (Verdrängungs-Desorption) untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Desorption durch pH-Änderung im wässrigen Medium (pH = alkalisch) nur wenig erfolgreich ist. Zudem

ist HMF im Alkalischen bei erhöhter Temperatur nicht stabil. Eine vollständige Desorption von HMF von der Aktivkohle wurde dagegen mit nur einem geringen Volumen Aceton als Lösungsmittel erreicht. In der Literatur wurde bislang mit großem Volumen an Ethanol oder Ethanol-Lösungsmittelgemischen extrahiert, welches jedoch nicht zu einer vollständigen HMF-Desorption führte. Die in dieser Arbeit beschriebene Desorptionsmethode mit Aceton ist dabei sowohl hinsichtlich der Desorptionstemperatur als auch hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittelmenge und insbesondere hinsichtlich der vollständigen HMF-Desorption vorteilhafter als das bisherige in der Literatur beschriebene Verfahren.

Es konnte eine gute Langzeitstabilität der Aktivkohle festgestellt werden. Die Aktivkohle behielt ihre Adsorptionskapazität in bis zu drei Durchläufen der Adsorption und Desorption.

Durch die In-situ-Adsorption von HMF an die Aktivkohle Norit® ROX 0.8 konnte gezeigt werden, bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser mit HCl als Katalysator bei 60 °C die Selektivität zu HMF von 27 % auf über 50 % erhöht werden kann. Die in dieser Arbeit erreichte HMF-Selektivität ist damit nur geringfügig kleiner als in dem in der Literatur beschriebenen Verfahren. Es wurde jedoch auch mit einer 2,6fach höheren Fructose-Konzentration, die sich durch Hydrolyse der eingesetzten Saccharose ergibt und einer um 30 °C geringeren Reaktionstemperatur gearbeitet. Da die Dehydratisierung unabhängig vom Lösungsmittel von der Edukt-Konzentration abhängig ist, zeigen sich die Vorteile der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche gegenüber den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.

Der Glucose-Teil der Saccharose wurde bei den Untersuchungen zur In-situ-Adsorption von HMF zu 20 % zu nicht definierten Verbindungen umgesetzt. Vermutlich reagiert die Glucose mit Fructose, da eine Reaktion mit Ameisensäure, Lävulin säure und HMF ausgeschlossen werden konnte.

Erstaunlich ist, dass die HMF-Selektivität bei Durchführung der Reaktion mit In-situ-Adsorption von HMF um nur ca. 10 % geringer ist als bei Durchführung der Reaktion im DMSO-Wasser-Gemisch 80/20 v/v bei annähernd gleichem Fructose-Umsatz. Da das HMF durch die Adsorption aus der Reaktionslösung entfernt werden kann, hat die Adsorptionsmethode mit Wasser als Lösungsmittel einen Vorteil gegenüber der Reaktion mit DMSO als Lösungsmittel.

Die Versuche wurden zu Beginn im Batch-Betrieb durchgeführt. Anschließend sollte untersucht werden, ob die HMF-Selektivität weiter erhöht werden kann, wenn das adsorbierte HMF zwischenzeitlich von der Aktivkohle desorbiert wird. Hierzu wurde die Reaktionslösung kontinuierlich über eine mit Aktivkohle befüllte Chroma-

tographie-Säule, die einen eigenständigen Säulenreaktor repräsentieren sollte, gepumpt. Nach definierten Zeitabständen wurde mit Aceton desorbiert. Innerhalb der Desorptionszeiten wurde allerdings kein in der Reaktionslösung neu gebildetes HMF an die Aktivkohle adsorbiert, was zu Nebenreaktionen führte, die an der Dunkelfärbung der Reaktionslösung zu erkennen war. Dies führte dazu, dass die HMF-Selektivität um etwa 5 % geringer war als im Vergleich zum analogen Batch-Versuch.

7 AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Sulfolan ein zum DMSO konkurrierendes Lösungsmittel bei der Dehydratisierung von Fructose zu HMF mit HCl als Katalysator ist. Mit DMSO als Lösungsmittel ist die HMF-Ausbeute unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zwar höher als mit Sulfolan, dennoch könnte in Sulfolan eine ähnliche HMF-Ausbeute erhalten werden, wenn das gebildete HMF *in-situ* adsorbiert werden würde. Gleichzeitig wäre dies eine sehr gute Möglichkeit das HMF mit einem einfachen, wenig komplexen Verfahren aus dem organischen Lösungsmittel zu entfernen.

Bei der Untersuchung der HMF-Herstellung aus der kostengünstigeren Saccharose zeigte sich, dass DMSO das im Vergleich zu Sulfolan bessere Lösungsmittel darstellt, da die durch Hydrolyse der Saccharose gebildete Glucose nahezu stabil bleibt. Für die HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan muss daher noch ein geeigneter Katalysator (z. B. Ionenaustauscherharz, sulfonierte Aktivkohle) gefunden werden, mit dem die Abreaktion des Glucose-Teils der Saccharose verhindert wird. Auch eine Komplexierung der Glucose könnte zu höheren HMF-Ausbeuten mit Sulfolan als Lösungsmittel führen.

Eine sulfonierte Aktivkohle als heterogener saurer Katalysator für die HMF-Herstellung aus Saccharose in Sulfolan könnte vorteilhaft aufgrund zweier Funktionen sein. Einerseits dient der Katalysator zur Dehydratisierung der aus Saccharose hydrolysierten Fructose, andererseits zur Adsorption des gebildeten HMFs. Kritisch für die HMF-Adsorption wäre jedoch, dass bei Einsatz eines heterogenen sauren Katalysators vermutlich erhöhte Reaktionstemperaturen notwendig wären, die auf das temperaturabhängige Adsorptionsgleichgewicht negativ einwirken könnten.

Weiterhin wäre es denkbar, einen bifunktionellen Katalysator einzusetzen, der einerseits die Dehydratisierung zu HMF, andererseits die Oxidation von HMF zu FDCA katalysiert. In der Literatur existiert ein interessantes Beispiel, bei dem aus Polysacchariden (Stärke, Cellulose) mit einem bifunktionellen sulfonierten Platinkatalysator mit Aktivkohle als Trägermaterial in einer Ein-Topf-Reaktion aus der hydrolysierten Glucose Gluconsäure hergestellt wurde [208]. Letzterer Katalysator wäre auch für die Dehydratisierung, mit anschließender Oxidation, in Wasser als Lösungsmittel interessant, da FDCA, im Gegensatz zu HMF, in Wasser eine stabile Verbindung darstellt. Bei den sauren heterogenen Katalysatoren ist jedoch stets zu beachten, dass eine mögliche, auch irreversible, Adsorption der Edukte oder Zwischenprodukte erfolgen kann, die dann nicht mehr für die Herstellung von HMF zur Verfügung stehen.

Die Abhängigkeit der Dehydratisierung von der Edukt-Konzentration führte zu der Annahme, dass eine Fed-Batch-Betriebsweise, bei der kleine Portionen der zu dehydratisierenden Substanz über einen definierten Zeitraum zugegeben werden, zu einer Erhöhung der HMF-Ausbeute führt. Es zeigte sich jedoch, dass die HMF-Ausbeute bei der Fed-Batch-Methode und der einfachen Batch-Methode gleich waren. Es ist wahrscheinlich, dass wenn das gebildete HMF aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird, im Fed-Batch-Betrieb eine höhere HMF-Ausbeute als im einfachen Batch-Betrieb erreicht wird. Bei dieser Methode sind jedoch längere Reaktionszeiten notwendig.

Bei der HMF-Herstellung aus Saccharose in Wasser als Lösungsmittel konnte gezeigt werden, dass auch bei niedriger Reaktionstemperatur von nur 60 °C signifikante HMF-Selektivitäten erreicht werden können. Typischerweise liegen die Reaktionstemperaturen für die HMF-Herstellung bei > 100 °C. Um bei niedrigen Reaktionstemperaturen signifikante HMF-Ausbeuten zu erreichen, ist es jedoch notwendig, eine hohe Konzentration an Katalysatorsäure zu verwenden. Dies könnte zu Korrosionsproblemen führen. Mit der In-situ-Adsorption von HMF konnte bei der Dehydratisierung von Saccharose in Wasser als Lösungsmittel und HCl als Katalysator die HMF-Selektivität von 27 % auf über 50 % erhöht werden. Durch eine Stabilisierung der in Lösung vorliegenden Glucose (z. B. durch Komplexbildung), die vermutlich zu ca. 20 % Reversionsprodukte mit Fructose bildet, wäre es denkbar, die HMF-Selektivität weiter zu erhöhen. Weiterhin könnte bei einer quasi-kontinuierliche Desorption des adsorbierten HMFs dessen Selektivität weiter erhöht werden. Dazu sind jedoch mindestens zwei Adsorbersäulen notwendig.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass zur Erhöhung der HMF-Selektivität bei Dehydratisierung von Fructose (Saccharose) das gebildete HMF kontinuierlich aus der Reaktionslösung entfernt werden muss. Das in dieser Arbeit beschriebene Adsorptionsverfahren ist dabei eine sehr gute Alternative zum bisher in der Literatur beschriebenen Extraktionsverfahren. Weiterhin erwies sich insbesondere Aceton, als sehr niedrig siedendes Lösungsmittel, als besonders geeignet für die nach der HMF-Adsorption notwendige Rückgewinnung der Substanz.

Zukünftige Untersuchungen sollten daher darauf beruhen ein noch besseres Abtrennverfahren für HMF zu entwickeln bzw. ein noch effizienteres Extraktionsmittel für HMF zu finden. Die Ansprüche an ein mögliches Extraktionsmittel wären dabei z. B. folgende:

- thermische und chemische Stabilität
- möglicher Komplexbildner
- keine oder schwache Extraktion der Edukte/Zwischenprodukte

- niedriger Siedepunkt
- kommerziell erhältlich (kostengünstig)

Zum Ende dieser Arbeit wurde ein vermutlich sehr geeignetes Extraktionsmittel für die Extraktion von HMF aus wässrigen Lösungen gefunden. Der Verteilungskoeffizient von HMF lag dabei deutlich über den bisher in der Literatur beschriebenen Verteilungskoeffizienten. Das genannte Extraktionsmittel wird bereits in weiteren Untersuchungen am Johann Heinrich von Thünen-Institut geprüft.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Arends, R. Sheldon, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **2007**.
- [2] D. Oertel, *Industrielle Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Sachstandsbericht zum Monitoring „Nachwachsende Rohstoffe“, Hrsg. TAB- Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, **2007**.
- [3] BMELV, *Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Berlin **2009**.
- [4] D. Peters, N. Holst, B. Herrmann, S. Lulies, H. Stolte, *Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie*, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Rostock **2010**.
- [5] Angabe nach „Daten zur Weltzuckererzeugung“ der Wirtschaftlichen Vereinigung Zucker – Verein der Zuckerindustrie, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.zuckerverbaende.de> (02.06.2012)
- [6] F. Lichtenthaler, *Niedermolekulare Kohlenhydrate als Rohstoffe für die chemische Industrie*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **1990**, 38, 860-864.
- [7] T. A. Werpy, J. E. Holladay, J. F. White, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Report Nr. PNNL-14808, **2004**, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.osti.gov/bridge> (02.06.2012).
- [8] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications*, Green. Chem. **2011**, 13, 754-793.
- [9] B. Kamm, M. Kamm, M. Schmidt, T. Hirth, M. Schulze, *Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees*. In B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries – Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland **2006**, S. 133-134.
- [10] F. W. Lichtenthaler, *Carbohydrates as Renewable Raw Materials: A Major Challenge of Green Chemistry*. In P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini (Eds.), *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*, J. Wiley, Hoboken, New Jersey **2007**, S. 43.
- [11] K. Tahvildari, S. Taghvaei, M. Nozari, *The Study of Hydroxymethylfurfural as a Basic Reagent for Liquid Alkanes Fuel Manufacture from Agricultural Wastes*, Int. J. Chem. Environ. Eng. **2011**, 2, 62-68.
- [12] J. Lewkowski, *Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethyl-furfural And Its Derivatives*, Arkivoc **2001**, 1, 17-54.
- [13] J. Weitkamp, R. Gläser, *Katalyse*. In R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), *Winna-cker/Küchler. Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 1: Methodische Grundlagen*, . Auflage, Wiley-VCH, **2003**, Kapitel 5.
- [14] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2006**.
- [15] F. Schüth, *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*, Chem. Unserer Zeit **2006**, 40, 92-103.
- [16] M. Röper, *Homogene Katalyse in der Chemischen Industrie. Selektivität, Aktivität und Standzeit*, Chem. Unserer Zeit **2006**, 40, 126-135.

- [17] GeCatS, *Roadmap der deutschen Katalyseforschung. KATALYSE - Eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum*, 3. Auflage, **2010**, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://www.gecats.de/gecats_media/Urbanczyk/Katalyse_Roadmap_2010_final.pdf (16.04.2012).
- [18] M. Comotti, C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, *Is the biochemical route always advantageous? The case of glucose oxidation*, J. Catal. **2006**, 244, 122-125.
- [19] N. Thielecke, M. Aytemir, U. Prüsse, *Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation*, Catal. Today **2007**, 121, 115-120.
- [20] M. Eissen, M. Kammler, Grundchemikalien aus Kohlenhydraten, CHEMKON **2009**, 16, 204-207.
- [21] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals*, Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 7164–7183; Angew. Chem. **2007**, 119, 7298-7318.
- [22] B. Kamm, R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries - Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [23] P. Claus, G. Herbert Vogel, *Die Rolle der Chemokatalyse bei der Etablierung der Technologieplattform „Nachwachsende Rohstoffe“*, Chem. Ing. Tech. **2006**, 78, 991-1012.
- [24] F. W. Lichtenthaler, *Carbohydrates as Organic Raw Materials*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim **2012**, 583-616.
- [25] F. W. Lichtenthaler, *The Key Sugars of Biomass: Availability, Present Non-Food Uses and Potential Future Development Lines*. In: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland **2006**, S. 3-60.
- [26] J. J. Bozell, *Feedstocks for the Future: Using Technology Development as a Guide to Product Identification*. In: J. J. Bozell, M. K. Patel (Eds.), *Feedstocks for the Future: Renewables for the Production of Chemicals and Materials*, ACS Symposium Series, Vol. 921, American Chemical Society, **2006**, Kapitel 1, 1-12.
- [27] R. Busch, T. Hirth, *Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen, Prozessen und Plattformchemikalien zur Herstellung biobasierter Produkte*, Chem. Ing. Tech. **2006**, 78, 1170.
- [28] M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, P. Branduardi, *Microbial production of organic acids: expanding the markets*, Trends Biotechnol. **2008**, 26, 100-108.
- [29] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Nach der Petrochemie: eine chemische Industrie auf der Basis erneuerbarer Ressourcen*, Angew. Chem. **2011**, 123, 10686-10694.
- [30] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals*, Chem. Rev. **2007**, 107, 2411-2502.
- [31] T. Willke, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *Biocatalytic and Catalytic Routes for the Production of Bulk and Fine Chemicals from Renewable Resources*. In: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (Eds.), *Biorefineries – Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland **2006**, S. 390-393.
- [32] in Literatur [31], S.385-406.
- [33] S. Peters, T. Rose, M. Moser, *Sucrose: A Prospering and Sustainable Organic Raw Material*, Top. Curr. Chem. **2010**, 294, 1–23.
- [34] E. S. H. El Ashry, Y. El Kilany, N. M. Nahas, *Manipulation of Carbohydrate-Carbon Atoms for the Synthesis of Heterocycles*. In: R. R. Gupta, E. S. H. El Ashry (Eds.), *Heterocycles from Carbohydrate Precursors*, Topics in Heterocyclic Chemistry, Vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2007**, S. 1-30.
- [35] L. Cottier, G. Descotes, *5-Hydroxymethylfurfural, syntheses and chemical transformations*, Trends Heterocycl. Chem. **1991**, 2, 233.

- [36] K. De Oliveira Vigier, F. Jérôme, *Heterogeneously-Catalyzed Conversion of Carbohydrates*. In: A. P. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau (Eds.), *Carbohydrates in Sustainable Development II*, Top. Curr. Chem., 295, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2010**, S. 63-92.
- [37] K. M. Rapp, *Process for preparing pure 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde*, US 4740605, 26. April **1988**.
- [38] D. C. Elliott, *Biomass, Chemicals from*. In: R. U. Ayres, R. Costanza, J. Goldemberg, M. D. Ilic, E. Jochem, R. Kaufmann, A. B. Lovins, M. Munasinghe, R. K. Pachauri, C. S. Pardo, P. Peterson, L. Schipper, M. Slade, V. Smil, E. Worrell, C. J. Cleveland (Eds.), *Encyclopedia of Energy*, 1. Ed., Elsevier Science, **2004**, S. 163-174.
- [39] F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry*, C. R. Chimie **2004**, 7, 65-90.
- [40] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering*, Chem. Rev. **2006**, 106, 4044–4098.
- [41] G. J. M. Gruter, *Fuel additive concentrate derived from a biomass resource*, EP 2034005 A1, **2009**.
- [42] F. W. Lichtenthaler, *Unsaturated O- and N-Heterocycles from Carbohydrate Feedstocks*, Acc. Chem. Res. **2002**, 35, 728-737.
- [43] F. H. Newth, *The Formation of Furan Compounds from Hexoses*, Adv. Carbohydr. Chem. **1951**, 6, 83-106.
- [44] C. J. Moye, *5-Hydroxymethylfurfural*, Rev. Pure and Appl. Chem. **1964**, 14, 161-170.
- [45] M. S. Feather, J. F. Harris, *Dehydration Reactions of Carbohydrates*, Adv. Carbohydr. Chem. **1973**, 28, 161-224.
- [46] A. Gaset, P. Gorrichon, E. Truchot, *Procédé d'obtention de l'hydroxyméthyl-5 furannecarboxaldéhyde-2. Développements récents*, Inf. Chim. **1981**, 212, 179-184.
- [47] A. Faury, A. Gaset, P. Gorrichon, *Réactivité et valorisation chimique de l'hydroxyméthyl-5 furannecarboxaldéhyde-2*, Inf. Chim. **1981**, 214, 203-209.
- [48] B. F. M. Kuster, *5-Hydroxymethylfurfural (HMF): A Review Focussing on its Manufacture*, Starch/Stärke **1990**, 42, 314-321.
- [49] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes*, Appl. Catal. A: Gen. **2010**, 385, 1-13.
- [50] M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural-a promising biomass-derived building block*, Chem. Rev. **2011**, 111, 397-417.
- [51] T. Ståhlberg, W. Fu, J. M. Woodley, A. Riisager, *Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural in Ionic Liquids: Paving the Way to Renewable Chemicals*, ChemSusChem **2001**, 4, 451-458.
- [52] G. Düll, *Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin*, Chem. Ztg. **1895**, 19, 216-220.
- [53] J. Kiermayer, *Über ein Furfuolderivat aus Lävulose*, Chem. Ztg. **1895**, 19, 1003-1006.
- [54] W. A. van Ekenstein, J. J. Blanksma, *Über das ω-Oxymethyl-furfurol als Ursache einiger Farbreaktionen der Hexosen*, Ber. Deut. Chem. Ges. **1910**, 43, 2355-2361.
- [55] A. Ihl, *Farbenreaktionen der Phenole mit den Kohlehydraten*, Z. Anal. Chem. **1885**, 24, 601-603.
- [56] T. Seliwanoff, *Notiz über eine Fruchtzuckerreaction*, Ber. Deut. Chem. Ges. **1887**, 20, 181-182.
- [57] W. N. Haworth, W. G. M. Jones, *The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives*, J. Chem. Soc. **1944**, 667-670.
- [58] W. N. Haworth, L. F. Wiggins, *Improvements relating to the manufacture of 5-hydroxy-methyl furfural or levulinic acid*, Brit. 591858, **1947**.

- [59] J. D. Garber, E. R. Jones, *Production of 5-hydroxymethyl-furfural*, US 2929823, **1960**.
- [60] Q. P. Peniston, *Manufacture of 5-hydroxymethyl 2-furfural*, US 2750394, **1956**.
- [61] T. G. Bonner, E. J. Bourne, M. Ruszkiewicz, *The iodine-catalysed conversion of sucrose into 5-hydroxymethylfurfuraldehyde*, J. Chem. Soc. **1960**, 787-791.
- [62] A. C. Cope, *Production and recovery of furanes*, US 2917520, **1959**.
- [63] Atlas Chemical Industries Inc., *Preparation of Hydroxymethyl Furfural*, US 3071599, **1963**.
- [64] Y. Nakamura, S. Morikawa, *The Dehydration of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1980**, 53, 3705-3706.
- [65] R. M. Musau, R. M. Munavu, *The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO*, Biomass **1987**, 13, 67-74.
- [66] A. Gaset, L. Rigal, G. Paillassa, J.-P. Salome, G. Fleche, *Procédé de fabrication du 5-hydroxyméthylfurfural*, FR 2551754 A1, **1983**.
- [67] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides*, Green Chem. **2007**, 9, 342-350.
- [68] J. A. Dumesic, Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, *Catalytic process for producing furan derivatives in a biphasic reactor*, US 7572925 B2, **2009**.
- [69] C. Lansalot-Matras, C. Moreau, *Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids*, Catal. Commun. **2003**, 4, 517-520.
- [70] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Selective Conversion of D-Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural by Ion-Exchange Resin in Acetone/Dimethyl sulfoxide Solvent Mixtures*, Ind. Eng. Chem. Res. **2008**, 47, 9234-9239.
- [71] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural*, Catal. Commun. **2009**, 10, 1771-1775.
- [72] Z. Zhang, B. Liu, Z. Zhao, *Conversion of fructose into 5-HMF catalyzed by GeCl₄ in DMSO and [Bmim]Cl system at room temperature*, Carbohydr. Polymer. **2011**, 88, 891-895.
- [73] F. Guo, Z. Fang, T.-J. Zhou, *Conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural with lignin-derived carbonaceous catalyst under microwave irradiation in dimethyl sulfoxide-ionic liquid mixtures*, Biores. Technol. **2012**, 112, 313-318.
- [74] S. H. Mushrif, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, *Understanding solvent effects in the selective conversion of fructose to 5-hydroxymethyl-furfural: A molecular dynamics investigation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2012**, 14, 2637-2644.
- [75] A. Stark, B. Ondruschka, J. Lifka, *Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten*, DE 10 2008 009933 A1, **2009**.
- [76] Y. Zhang, J. Y. G. Chan, *Production of Hydroxymethylfurfural*, US 2009/0313889 A1, **2009**.
- [77] H. Zhao, J. E. Holladay, Z. C. Zhang, *Methods for Conversion of Carbohydrates in Ionic Liquids to Value-Added Chemicals*, US 7939681 B2, **2011**.
- [78] C. Fayet, J. Gelas, *Nouvelle méthode de préparation du 5-hydroxyméthyl-2-furaldéhyde par action de sels d'ammonium ou d'immonium sur les mono-, oligo- et poly-saccharides. Accès direct aux 5-halogénométhyl-2-furaldéhydes*, Carbohydr. Res. **1983**, 122, 59-68.
- [79] G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Efficient Catalytic System for the Selective Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose*, Angew. Chem. **2008**, 120, 9485-9488.

- [80] S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids*, Appl. Catal. A: Gen **2009**, 363, 93-99.
- [81] K. Rapp, *Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural einschließlich eines kristallinen Produktes unter ausschließlicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel*, EP 0 230 250 B1, **1987**.
- [82] T. Tuercke, S. Panic, S. Loebbecke, *Microreactor Process for the Optimized Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural: A Promising Building Block Obtained by Catalytic Dehydration of Fructose*, Chem. Eng. Technol. **2009**, 32, 1815-1822.
- [83] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural*, Starch/Stärke **1986**, 38, 95-101.
- [84] A. Stark, B. Ondruschka, *Ionic Liquids in the Manufacture of 5-Hydroxymethylfurfural from Saccharides. An Example of the Conversion of Renewable Resources to Platform Chemicals*. In: P. Wasserscheid, A. Stark, P. T. Anastas (Eds.), *Handbook of Green Chemistry, Volume 6: Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim **2010**, S. 93-121.
- [85] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, *Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. A **2010**, 114, 3744-3749.
- [86] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*, Green Chem. **2003**, 5, 361-363.
- [87] K. M. Rapp and J. Daub, *Herstellung und Derivatisierung von 5-Hydroxymethylfurfural*. In: M. Eggersdorfer, S. Warwel (Eds.), *Nachwachsende Rohstoffe – Perspektiven für die Chemie*, VCH, Weinheim **1993**, 183-196.
- [88] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates*, Nature **2007**, 447, 982-986.
- [89] A. Gandini, *Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials*, Macromolecules **2008**, 41, 9491-9504.
- [90] S. Zhong, R. Daniel, H. Xu, J. Zhang, D. Turner, M. L. Wyszynski, P. Richards, *Combustion and Emissions of 2,5-Dimethylfuran in a Direct-Injection Spark-Ignition Engine*, Energy Fuels **2010**, 24, 2891-2899.
- [91] M. Kröger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose*, Top. Catal. **2000**, 13, 237-242.
- [92] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria*, J. Catal. **2009**, 265, 109-116.
- [93] T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles*, Green Chem. **2011**, 13, 2091-2099.
- [94] S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts*, Catal. Today **2011**, 160, 55-60.
- [95] S. Löbbecke, *Reaktionsscreening im Mikroreaktor zur Herstellung von Synthesebausteinen aus nachwachsenden Rohstoffen*, Abschlussbericht, AZ 23912, Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), **2009**.
- [96] M. A. Dam, G.-J. M. Gruter, L. Sipos, E. De Jong, D. Den Ouden, *2,5-furandicarboxylic acid; A versatile building block for a very interesting class of polyesters*, Conference Paper, Society of Plastics Engineers - EUROTEC **2011** Conference Proceedings.

- [97] A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M. K. Patel, *Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance*, Energy Environ. Sci. **2012**, 5, 6407-6422.
- [98] K. Marchildon, *Polyamides - Still strong after seventy years*, Macromol. React. Eng. **2011**, 5, 22-54.
- [99] M. Gomes, A. Gandini, A. J. D. Silvestre, B. Reis, *Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols*, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. **2011**, 49, 3759-3768.
- [100] Toyota Tsusho Corporation, First Supply Chain of Bio-PET in the World, Press Release, **2010**, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://www.toyota-tsusho.com/english/press/uploadfiles/Final_E_22-54103_1013-1.pdf (28.07.2012).
- [101] India Glycols Limited, Information zur Produktgruppe MEG/DEG/TEG, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://www.indiaglycols.com/product_groups/monoethylene_glycol.htm (29.07.2012).
- [102] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörisen (Eds.), *Einführung in die Technische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2010**.
- [103] R. H. Hunter, *Purification of hydroxymethyl furfural*, US 3201331, **1965**.
- [104] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Y. Roshan-Ali, *Dehydration Reactions of Fructose in Non-aqueous Media*, J. Chem. Tech. Biotechnol. **1982**, 32, 920-924.
- [105] A. J. Sanborn, *Processes for the preparation and purification of hydroxymethylfurfuraldehyde derivatives*, US 2008/0027236 A1, **2008**.
- [106] G. Fleche, A. Gaset, J.-P. Gorrichon, E. Truchot, P. Sicard, *Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural*, US 4339387, **1982**.
- [107] D. Reichert, M. Sarich, F. Merz, *Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethyl-furfural über 5-Acyloxymethyl-furfural als Zwischenprodukt*, DE 2007/007629 A1, **2008**, EP 1 958 944 B1, **2010**.
- [108] D. F. Geier, J. G. Soper, *Method for purifying Hydroxymethylfurfural using non-functional polymeric resins*, US 2009/0018352 A1, **2009**; US 7897794 B2, **2011**.
- [109] W. Liu, J. E. Holladay, F. Zheng, H. M. Brown, A. R. Cooper, *Adsorption separation processes for ionic liquid catalytic processes*, US 2011/0105770 A1, **2011**.
- [110] R. Bicker, *Verfahren zur Herstellung von 5-Acetoxy-methyl-furfural*, DE 3309564 A1, **1984**.
- [111] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair (Eds.), *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2005**, S. 483-531.
- [112] A. Schönbucher, *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **2002**, 518-609.
- [113] T. M. W. van Asbeck, M. Gouwerok, E. Polman, *The Evaluation of Activated Carbon in the Purification of Starch-based Sweeteners*, Starch/Stärke **1981**, 33, 378-383.
- [114] P. Atkins, J. de Paula (Eds.), *Atkins' Physical Chemistry*, 7. Auflage, Oxford University Press Inc., New York **2002**, 977-1012.
- [115] D. Bathen, J. Ciprian, *Adsorption*. In: Ralf Goedecke (Hrsg.), *Fluidverfahrenstechnik*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2006**, 303-380.
- [116] W. Reschetilowski, *Technisch-Chemisches Praktikum*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2002**, 106-107.
- [117] R. Kümmel, E. Worch, *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1990**.
- [118] A. Grohmann, M. Jekel, R. Szewzyk, U. Szewzyk (Eds.), *Wasser: Chemie, Mikrobiologie und nachhaltige Nutzung*, de Gruyter, Berlin/New York **2011**.
- [119] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, Springer-Verlag, Heidelberg **2001**.

- [120] *Adsorption an Festkörperoberflächen*. In: G. Wedler (Ed.), *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim **1987**, 387-392.
- [121] H.-P. Blume., G. W. Brümmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretzschmar, K. Stahr, B.-M. Wilke, *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, 16. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2010**, 146-147.
- [122] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **2002**, 173-216.
- [123] B.-J. Liu, Z.-J. Hu, Q.-L. Ren, *Single-component and competitive adsorption of levulinic/formic acids on basic polymeric adsorbents*, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects **2009**, 339, 185-191.
- [124] L. Theodore, F. Ricci, *Mass Transfer Operations for the Practicing Engineer*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, New Jersey **2010**.
- [125] China Silica Gel Co., als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.china-silicagel.com/products.html> (30.06.2012).
- [126] D. W. Breck, *Crystalline molecular sieves*, J. Chem. Edu. **1964**, 41, 678.
- [127] W. M. T. M. Reimerink, *The use of activated carbon as catalyst and catalyst carrier in industrial applications*. In: A. Dabrowski (Ed.), *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Volume 1: Applications in Industry*, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 120, Elsevier Science B.V. **1999**, 751-769.
- [128] Y. Juan, Q. Ke-qiang, *Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation under Vacuum*, Environ. Sci. Technol. **2009**, 43, 3385-3390.
- [129] E. Kolb, *Spirituosen-Technologie*, 6. Auflage, B. Behr's Verlag, Hamburg **2002**, 420-421.
- [130] P. Vinke, H. van Bekkum, *The Dehydration of Fructose Towards 5-Hydroxymethylfurfural Using Activated Carbon as Adsorbent*, Starch/Stärke **1992**, 3, 90-96.
- [131] G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, *Method for the Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural Ethers and Their Use*, US 2011/0082304 A1, **2011**.
- [132] N. Rajabbeigi, R. Ranjan, M. Tsapatsis, *Selective adsorption of HMF on porous carbons from fructose/DMSO mixtures*, Micropor. Mesopor. Mater. **2012**, 158, 253-256.
- [133] E. Clark, *Sulfolane and Sulfones*, In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Edition, John Wiley & Sons, New York **2000**.
- [134] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [135] E. W. Flick, *Industrial Solvents Handbook*, 5. Edition, Noyes Publications, New Jersey **1998**, 222-237.
- [136] D. J. Adams, P. J. Dyson, S. J. Tavener, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, **2003**.
- [137] S. D. Klein, Z. Pawlak, R. Fernández-Prini, R. G. Bates, *Conductance of HCl in water-sulfolane solvents at 25, 30, and 40°C; a comparison of conductance equations*, J. Solution Chem. **1981**, 10, 333-342.
- [138] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [139] H. Fuhrmann, T. Dwars, G. Oehme, *Wasser als Lösungsmittel: Koordinationskatalyse*, Chem. Unserer Zeit **2003**, 37, 40-50.
- [140] Sulfolan, *Sicherheitsdatenblatt*, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://sulfolane.com/pdf/Sulfolane_dt.0411_GHS-CLP.pdf (19.08.2012).
- [141] DMSO, *Sicherheitsdatenblatt*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.gaylordchemical.com/index.php?page=ghs-dmso-de> (19.08.2012).

- [142] S. Ismadji, S. K. Bhatia, Use of liquid phase adsorption for characterizing pore network connectivity in activated carbon, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 196, 281-295.
- [143] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Hydrogen storage using physisorption – materials demands*, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, 72, 619-623.
- [144] Lanxess, [a] *Produktinformation Lewatit® VP OC 1064 MD PH*, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://www.lewatit.de/ion/de/products/ion_result.php?action=prod&mand=50010&lang=1&sel_prod=52413&submit=Submit (10.07.2012), [b] *Produktinformation Lewatit® VP OC 1065*, als elektronische Ressource verfügbar unter: http://www.lewatit.de/ion/de/products/ion_result.php?action=prod&mand=50010&lang=1&sel_prod=55312&submit=Submit (10.07.2012).
- [145] Purolite, [a] *Produktinformation Hypersol-Macronet Mn200, Mn250 und Mn270*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.purolite.com/Relld/611076/ISvars/default/Macronet%E2%84%A2.htm> (10.07.2012), [b] *Produktinformation PuroSorb™ PAD950*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=611081> (10.07.2012).
- [146] Sigma-Aldrich, Verkaufsinformationen, [a] *Dowex® Optipore® SD-2*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/14043u?lang=de®ion=DE> (10.07.2012), [b] *Dowex® Optipore® L493*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/573698?lang=de®ion=DE> (10.07.2012).
- [147] S. K. Upadhyay, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1. Auflage, Springer, Niederlande **2006**, 1-45.
- [148] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg **2005**, 94-171.
- [149] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die technische Chemie*, 1st Edition, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg **2010**, 41-55.
- [150] D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsjman, Y. Roshan-Ali, *Dehydration Reactions of Fructose in Non-aqueous Media*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1982**, 32, 920-924.
- [151] B. R. Caes, R. T. Raines, *Conversion of Fructose into 5-(Hydroxymethyl)furfural in Sulfolane*, *ChemSusChem* **2011**, 4, 353-356.
- [152] B. F. M. Kuster, H. S. van der Baan, *The influence of the initial and catalyst concentrations on the dehydration of d-fructose*, *J. Carbohydr. Res.* **1977**, 54, 165-176.
- [153] C. J. Moye and R. J. Goldsack, *Reaction of ketohexoses with acid in certain non-aqueous sugar solvents*, *J. Appl. Chem.* **1966**, 16, 206-208.
- [154] C. J. Moye, Z.S. Krzeminski, *The Formation of 5-Hydroxymethylfurfural from Hexoses*, *Austr. J. Chem.* **1963**, 16, 258-269.
- [155] B. F. M. Kuster, H. J. C. Der Van Steen, *Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural Part I. Dehydration of Fructose in a Continuous Stirred Tank Reactor*, *Starch/Stärke* **1977**, 29, 99-103.
- [156] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, Jr., *Efficient process for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural with ionic liquids*, *ChemSusChem* **2009**, 11, 1327-1331.
- [157] M. Bicker, J. Hirth, H. Vogel, *Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone*, *Green Chem.* **2003**, 5, 280-284.
- [158] M. Kröger, *Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose und In-situ-Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Furandicarbonsäure ausgehend von D-Fructose; Entwicklung neuartiger Verfahren auf Basis von Membranen und immobilisierten Katalysatoren*, Dissertation, TU Braunschweig, **2002**.
- [159] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 5., überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2005**, 206-208.

- [160] P. Dais, A. S. Perlin, *Stabilization of the β -furanose form, and kinetics of the tautomerization of d-fructose in dimethyl sulfoxide*, Chem. Res. **1985**, 136, 215-223.
- [161] A. S. Amarasekara, L. D. Williams, C. C. Ebede, *Mechanism of the dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: an NMR study*, Carbohydr. Res. **2008**, 343, 3021–3024.
- [162] J. A. Bolzan, A. J. Arvía, *Electrical conductance of hydrogen chloride in dimethylsulphoxide at 25°C*, Electrochim. Acta **1970**, 15, 39-46.
- [163] R. L. Benoit, P. Pichet, *Acid-base reactions in sulfolane*, J. Electroanal. Chem. **1973**, 43, 59-69.
- [164] M. Castagnolo, G. Petrella, *The Conductivity of hydrochloric acid in water-sulpholane mixtures at 35 °C*, Electrochim. Acta **1974**, 19, 855-860.
- [165] Z. Bubnik, P. Kadlec, D. Urban, M. Bruhns, *Sugar Technologists Manual: Chemical and physical Data for Sugar Manufacturers and Users*, Bartens, **1995**.
- [166] R. L. Benoit, G. Choux, *Réactions dans le sulfolane. III. Etude des interactions eau–sulfolane*, Can. J. Chem. **1968**, 46, 3215-3219.
- [167] D. D. Macdonald, M. D. Smith, J. B. Hyne, *The Influence of Sulfoxides and Sulfones on the Temperature of Maximum Density of Water*, Can. J. Chem. **1971**, 49, 2817-2821.
- [168] M. Castagnolo, A. Sacco, G. Petrella, *Excess partial molal heat capacities of tetra-alkyl ammonium bromides in water + sulfolane mixtures at 30 °C*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **1981**, 77, 9-13.
- [169] G. Petrella, A. Sacco, M. Castagnolo, M. Della Monica, A. Giglio, *Ionic conductances in water-sulfolane mixtures at 30 °C*, J. Solution Chem. **1977**, 6, 13-22.
- [170] M. Castagnolo, G. Petrella, M. Della Monica, A. Sacco, *Ionic enthalpies of transfer from water to water-sulfolane mixtures*, J. Solution Chem. **1979**, 8, 501-508.
- [171] A. Sacco, G. Petrella, M. Castagnolo, A. Dell'atti, *Excess volumes and viscosity of water—sulfolane mixtures at 30, 40 and 50°C*, Thermochim. Acta **1981**, 44, 59-66.
- [172] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2003**, S. 433.
- [173] M. A. Saleh, M. S. Ahmed, S. K. Begum, *Density, viscosity and thermodynamic activation for viscous flow of water + sulfolane*, Phys. Chem. Liq. **2006**, 44, 153-165.
- [174] S.-J. Hong, H.-T. Huang, P.-D. Hong, *Effects of solvent adsorption on solution properties of poly(vinyl alcohol)/dimethylsulfoxide/water ternary systems*, J. Appl. Polym. Sci. **2004**, 92, 3211-3217.
- [175] G.G. Birch, S. Shamil, *Structure/activity relationships in sweetness*, Food Chem. **1986**, 21, 245-258.
- [176] A. D'Aprano, A. Capalbi, M. G. Bonicelli, G. F. Ceccaroni, *Volumes, Dilution Enthalpies and Dielectric Polarization of Water-Sulpholane Mixtures at Different Temperatures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1992**, 96, 1854-1859.
- [177] Gaylord Chemicals, *Bulletin 102B: DMSO Solubility Data*, **2007**, als elektronisch Ressource verfügbar unter: http://www.gaylordchemical.com/uploads/images/pdfs/literature/102B_english.pdf (12.04.2012).
- [178] D. Martin, A. Weise, H.-J. Niclas, *The Solvent Dimethyl Sulfoxide*, Angew. Chem. Int. Ed. **1967**, 6, 318-334.
- [179] B. Kirchner, M. Reihe, *The Secret of Dimethyl Sulfoxide-Water Mixtures. A Quantum Chemical Study of 1DMSO-nWater Clusters*, J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6206-6215.
- [180] Y. D. Chu, K. A. Berglund, *Kinetics of Difructose Dianhydrides Formation under Fructose Crystallization Conditions*, Starch/Stärke **1990**, 42, 112-117.

- [181] M. I. García-Moreno, J. M. Benito, C. O. Mellet, J. M. Fernández, *Chemical and enzymatic approaches to carbohydrate-derived spiroketals: di-D-fructose dianhydrides (DFAs)*, *Molecules* **2008**, 13, 1640-1670.
- [182] J. Hirth, *Verfahrensentwicklung zur Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural und Kohlenhydratcarbonsäuren auf Basis nachwachsender Rohstoffe*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [183] H. H. Szmant, D. D. Chundury, *The preparation of 5-hydroxymethylfurfuraldehyde from high fructose corn syrup and other carbohydrates*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1981**, 31, 135-145.
- [184] B. F. M. Kuster, J. Laurens, *Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural Part II. Dehydration of Fructose in a Tube Reactor Using Polyethyleneglycol as Solvent*, *Starch/Stärke* **1977**, 29, 172-176.
- [185] J. B. Binder, R. T. Raines, *Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979-1985.
- [186] F. S. Asghari, H. Yoshida, *Kinetics of the Decomposition of Fructose Catalyzed by Hydrochloric Acid in Subcritical Water: Formation of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic, and Formic Acids*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 7703-7710.
- [187] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, Jr., *Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating*, *Green Chem.* **2008**, 10, 799-805.
- [188] M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose*, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91-109.
- [189] *Sugar Monthly Price - Euro per Pound*, als elektronische Ressource verfügbar unter: <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=sugar¤cy=eur> (30.06.2012).
- [190] *persönliche Mitteilung (Südzucker AG)*.
- [191] G. Fleche, A. Gaset, J.-P. Gorrichon, E. Truchot, P. Sicard, *Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural*, US 4339387, **1982**.
- [192] D. Reichert, M. Sarich, F. Merz, *Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethyl-furfural über 5-Acyloxymethyl-furfural als Zwischenprodukt*, DE 2007/007629 A1, **2008**, EP 1 958 944 B1, **2010**.
- [193] D. F. Geier, J. G. Soper, *Method for purifying Hydroxymethylfurfural using non-functional polymeric resins*, US 2009/0018352 A1, **2009**; US 7897794 B2, **2011**.
- [194] C. Moreau, A. Finiels, L. Vanoye, *Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst*, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, 253, 165-169.
- [195] X. Tong, M. Li, N. Yan, Y. Ma, P. J. Dyson, Y. Li, *Defunctionalization of fructose and sucrose: Iron-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and sucrose*, *Catal. Today* **2011**, 175, 524-527.
- [196] T. Thananattathanachon, T. B. Rauchfuss, *Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6616-6618.
- [197] J. Szejtli, R. D. Henriques, M. Caataneira, *Mechanism of the acid hydrolysis of saccharose and raffinose*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1970**, 66, 213-227.
- [198] P. Thavarajah, N. H. Low, *Isolation and Identification of Select Oligosaccharides from Commercially Produced Total Invert Sugar with a Proposed Mechanism for Their Formation*, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 2754-2760.
- [199] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2000**, 803.
- [200] M. Bembenic, M. Escallon, D. Wang, N. R. Brown, C. B. Clifford, *Conversion of Lignin Biomass into Value-Added Fuels and Chemicals*, Poster-Präsentation, Energy Bridge Inaugural Meeting **2009**, als elek-

tronische Ressource verfügbar unter: <http://www.bioenergybridge.psu.edu/posters/30.pdf> (10.07.2012).

- [201] S. Munsch, *Trennung von Aminosäuren aus wässrigen Lösungen durch Adsorption an mikro- und mesopö-
ren Molekularsieben*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **2003**.
- [202] Y. Shi, X. Li, J. Hu, J. Lu, Y. Ma, Y. Zhang, Y. Tang, *Zeolite microspheres with hierarchical structures: forma-
tion, mechanism and catalytic performance*, J. Mater. Chem. **2011**, 21, 16223-16230.
- [203] C. N. Satterfield, C. K. Colton, W. H. Pitcher, *Restricted Diffusion in Liquids Within Fine Pores*, Aiche Jour-
nal **1973**, 19, 628-635.
- [204] N.-O. Nilvebrant, P. Persson, A. Reimann, F. de Sousa, L. Gorton, L. J. Jönsson, *Limits for Alkaline Detoxi-
fication of Dilute-Acid Lignocellulose Hydrolysates*, Appl. Biochem. Biotechnol. **2003**, 107, 615-628.
- [205] E. Ivanova, D. Damgaliev, M. Kostova, *Adsorption separation of ethanol – water liquid mixtures by natu-
ral clinoptilolite*, J. Univ. Chem. Technol. Met. **2009**, 44, 267-274.
- [206] A. B. Nadykto, F. Yu, *Uptake of neutral polar vapor molecules by charged clusters/particles: Enhance-
ment due to dipole-charge interaction*, J. Geophys. Res. **2003**, 108, 4717-4723.
- [207] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Šunjić, *Mechanism of levulinic acid formation*, Tetrahedron Lett. **1985**,
26, 2111-2114.
- [208] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *New direct production of gluconic acid from polysaccharides using a
bifunctional catalyst in hot water*, Catal. Commun. **2011**, 12, 21-425.

9 ANHANG

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 9-1. Liste verwendeter Abkürzungen/Symbole.

Abkürzung/Symbol	Bedeutung
a	Separationsfaktor
α	Kamlet-Taft-Parameter, Wasserstoffbrücken-Acidität
A	Ausbeute, präexponentieller Faktor
AN	acceptor number (Akzeptorzahl)
β	Kamlet-Taft-Parameter, Wasserstoffbrücken-Basizität
BET	BRUNAUER-EMMET-TELLER
[BMIm][BF ₄]	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluorborat
[BMIm][Cl]	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid
[BMIm][PF ₆]	1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hexafluorophosphat
c	Konzentration
C	Coulomb
ca.	circa
D	Debye
DCM	Dichlormethan
deion.	deionisiert
DFA	Difuctoseanhydrid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DN ^N	normalized donor number (normalisierte Donorzahl)
DOE	US Department of Energy
DVB	Divinylbenzol
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
E _A	Aktivierungsenergie
et al.	et alia (und andere)
Fa.	Firma
FDCA	Furandicarbonsäure
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GG	Gleichgewicht
h	Stunde

Abkürzung/Symbol	Bedeutung
H ⁺	Protonen
HBA	hydrogen bond acceptor (Wasserstoffbrücken-Akzeptor)
HBD	hydrogen bond donor (Wasserstoffbrücken-Donor)
HMF	Hydroxymethylfurfural
HPLC	high-performance-liquid-chromatographie (Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie)
inkl.	inklusive
Jato	Jahrestonnen
k _A	Gleichgewichtskonstante der Adsorption
K _{BET}	BET-Konstante
k _D	Gleichgewichtskonstante der Desorption
K _F	FREUNDLICH-Koeffizient
K _H	HENRY-Verteilungskoeffizient
K _L	LANGMUIR-Gleichgewichtskonstante
K _S	SIPS-Gleichgewichtskonstante
konz.	konzentriert
L	Liter
μ	Dipolmoment
m	Masse
M	Molare Masse
max.	Maximal
MIBK	Methylisobutylketon
Mio.	Millionen
MJ	Mega-Joule
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Molar
mol.-%	Molprozent
MPa	Megapascal
mPa s	Millipascalsekunde
N	Anzahl der Leerstellen
n _F	FREUNDLICH-Parameter
n. a.	nicht angegeben
NHC	N-heterocyclisches Carben
π [*]	Kamlet-Taft-Parameter, Polarisierbarkeit
p	para, Position des Zweitsubstituenten eines organischen Moleküls
p _A	Partialdruck

Abkürzung/Symbol	Bedeutung
p. a.	pro analysi (zur Analyse), analytischer Reinheitsgrad
PA	Polyacrylsäure
PEF	Polyethylenfurandicarboxylat
PET	Polyethylenterephthalat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
R^2	Bestimmtheitsmaß
RI	refractive index (Brechungsindex)
ROZ	Research-Oktanzahl
Rt	Retentionszeit
S	Selektivität
Σ	Sigma, Summenzeichen
t	Tonnen
T	Temperatur
U	Umsatz
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
v, V	volume (Volumen), Volumen
Vol.-%	Volumenprozent
vTI	Johann Heinrich von Thünen-Institut
v/v	volume in volume (Volumen in Volumen)
w	Masse
w/w	weight in weight (Masse in Masse)
X	Beladung
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

9.2 Chemikalien

Tabelle 9-2. Liste verwendeter Chemikalien.

Substanz	Molmasse / g mol^{-1}	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Gehalt
Aceton	58,08	Carl Roth	$\geq 99,8 \%$, ROTIPURAN®
Ameisensäure	46,03	Sigma-Aldrich®	50 Gew.-% in Wasser
Difuctoseanhydrid III	324,28	Nordzucker AG	reinst
Dimethylsulfoxid, zur Synthese	78,13	Merck	GC, $\geq 99 \%$

ANHANG

Substanz	Molmasse / g mol ⁻¹	Hersteller / Lieferant	Reinheit / Gehalt
Ethanol	46,07	Carl Roth	≥ 99,8 % ROTIPURAN®, p. a.
Fructose, D-(-)-	180,16	Südzucker AG	> 99 %
Glucose-Monohydrat, D-(+)-	198,17	Merck	Für biochemische Zwecke
5-Hydroxymethylfurfural	126,11	Sigma-Aldrich® Südzucker AG	Koscher > 95 %
Lävulinsäure	116,11	Sigma-Aldrich®	FG, ≥ 97 %
Phosphorsäure, <i>ortho</i> -	98	Carl Roth	≥ 85 %, reinst
Saccharose, D-(+)-	342,3	Sigma-Aldrich®	Für biochemische Zwecke, ≥ 99 %
Salzsäure	36,46	Carl Roth Carl Roth Carl Roth Carl Roth Carl Roth	37 %, reinst 25 %, reinst 15 % 10 %, technisch 5 %
Schwefelsäure	98,08	Carl Roth Riedel-De Haen	98 %, ROTIPURAN® 0,5 mol
Sulfolan	120,17	Alfa Aesar	99 %

9.3 Geräte

Tabelle 9-3. Liste verwendeter Geräte.

Waagen	Kern ABT 220-5DM Kern Typ GS 4100-2
Thermostat	ThermoHaake DC 10/P5
Kryostat	LAUDA Typ RCS20-D
Magnetrührer mit Heizfunktion	IKA® RCTbasic
Elektronisches Kontaktthermometer	IKA® ETS-D 4 fuzzy
Trockenschrank	Memmert UM 400
Heizpilz	Hereaus Wittmann PILZ® Typ G2
Wechselspannungssteller	FG-Elektronik Wespa NS2002/NS2003
Millipore Wasser	Millipore Direct-Q® 3System
Schlauchpumpe	ISMATEC Ecoline VC-380
Mehrfach-Magnetrührer mit Heizplatte	2mag hotMIX 6
Taschen-pH-Meter	WTW pH 340i
pH-Elektrode	METTLER / TOLEDO InLab® Micro
Pipetten	THERMO LABSYSTEMS Finnpiquette F1

9.4 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Klaus-Dieter Vorlop für die Überlassung des Themas, das mir entgegen gebrachte Vertrauen sowie die Anregungen und Diskussionen, mit denen er zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Ein weiterer besonderer Dank gebührt Herr Dr. Ulf Prüße für seine engagierte fachliche Unterstützung und die zahlreichen produktiven Diskussionen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts für die Hilfsbereitschaft und das sehr angenehme Arbeitsklima bedanken. Im Einzelnen möchte ich mich bei Frau Dipl.-Chem. Linda Teevs, Frau Dipl.-Chem. Katharina Westphal, Frau Dr. Katharina Heidkamp, Herrn Dipl.-Chem. Memet Aytemir, Frau Dr. Elena Grünewald, Frau Dr. Anja Kuenz, Herrn Dipl.-Chem. Nico Anders, Frau Dipl.-Ing. Julia Hellert, Herrn Dipl.-Ing. (FH) Dennis Jäger, Frau Heike Horn, Frau Marina Heuer, Frau Monika Klick und Herrn Frank Brandes bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Martin Ciaston und Herrn B.Sc. Dominik Pfennig für die Unterstützung im Labor.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Familie, die mir diese Ausbildung ermöglichte und ohne die all dies nicht möglich gewesen wäre.

9.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ramona Saliger
Geburtsdatum: 06.03. 1984
Geburtsort: Zossen
Familienstand: ledig

Beruflicher Werdegang

seit 05/2012 **Völpker Spezialprodukte GmbH**
Abteilung Forschung & Entwicklung

2008 – 2012 **Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Bundesforschungs-**
institut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei, Institut für Ag-
rartechnologie und Biosystemtechnik,
Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Anfertigung der Dissertation

Hochschulstudium

31/07/2008 **Diplomprüfung Chemie, Technische Universität Carolo-**
Wilhelmina zu Braunschweig
Gesamtnote: sehr gut

2008 **Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Bundesforschungs-**
institut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei, Institut für Ag-
rartechnologie und Biosystemtechnik, Diplomarbeit
Prof. Dr. K.-D. Vorlop
Thema: *Herstellung und Charakterisierung von Edelmetallkatalysato-*
ren zur Selektivoxidation von Kohlenhydraten

2005 – 2008 **Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig**
Studium der Chemie (Diplom)

2003 – 2005 **Universität Potsdam**
Studium der Chemie (Diplom)

Schulbildung

1996 – 2003 **Kopernikus Gymnasium Blankenfelde**
Allgemeine Hochschulreife

1990 – 1996 **Grundschule I Blankenfelde**

Wissenschaftliche Publikationen

- [1] R. Saliger, N. Decker, U. Prüße, *D-Glucose oxidation with H₂O₂ on an Au/Al₂O₃ catalyst, Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 102, 584-589.
-

Präsentationen auf Fachtagungen

- | | |
|---------|--|
| 07/2012 | 15 th International Congress on Catalysis
<i>Increasing the selectivity of formation of HMF in aqueous solution using in situ adsorption method</i> |
| 04/2012 | nano4water: 2nd Joint Workshop,
<i>Degradation of Clopyralid by the Fenton reaction</i> |
| 03/2012 | 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker,
<i>Erhöhung der Bildungsselektivität von HMF in wässrigen Systemen durch in situ Adsorption</i> |
| 03/2011 | 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker,
<i>Dehydratisierung von Fructose zu HMF in Sulfolan</i> |
| 09/2010 | 9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals (CAFC9),
<i>Selective D-glucose oxidation with H₂O₂ on Au/Al₂O₃ catalyst</i> |
| 07/2009 | GOLD 2009: 5th International Conference on Gold Science, Technology and its Applications,
<i>Selective D-glucose oxidation with H₂O₂ on Au/Al₂O₃ catalyst</i> |